UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 00043729 3

Presented to the

Department of

Chemical Engineering

and

Applied Chemistry

by

Canadian General Electric Co.

through

Mr. L.M. Price

of the class of 1923

HANDBOUND
AT THE
UNIVERSITY OF
TORONTO PRESS

Chemisch-technische

Untersuchungsmethoden.

Unter Mitwirkung von

E. Adam, P. Aulich, F. Barnstein, O. Böttcher, A. Bujard, C. Couneler, K. Dieterich, K. Dümmler, A. Ebertz, C. v. Eckenbrecher, A. Eibner, F. Fischer, F. Frank, H. Freudenberg, E. Gildemeister, R. Gnehm, O. Guttmann, E. Haselhoff, W. Herzberg, D. Holde, W. Klapproth, H. Köhler, Ph. Kreiling, K. B. Lehmann, J. Lewkowitsch, C. J. Lintner, E. O. v. Lippmann, E. Marckwald, J. Meßner, J. Päßler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, O. Schluttig, K. Schoch, G. Schüle, L. Tietjens, K. Windisch, L. W. Winkler

herausgegeben von

Dr. Georg Lunge. und **Dr. Ernst Berl.**

emer. Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich,

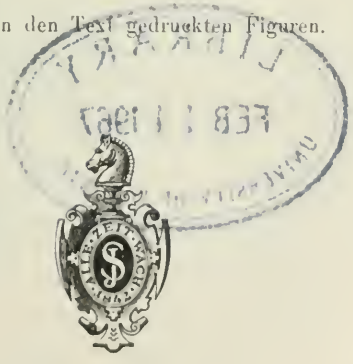
Privatdozent für allgem. und techn. Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Not to be circulated.

Erster Band.

Sechste, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit 163 in den Text gedruckten Figuren.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1910.

TP
161
L86
1913
Bd 1

Alle Rechte, insbesondere das der
Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

LIBRARY
FEB 14 1967
UNIVERSITY OF TORONTO

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke), Berlin N.
und Fürstenwalde (Spree).

Vorwort.

Die drei ersten Auflagen der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden" sind von Herrn Dr. Friedrich Böckmann herausgegeben worden. Die vierte und fünfte Auflage wurden von dem einen der jetzigen Herausgeber (G. Lunge) besorgt; weitaus die meisten Abschnitte dieser beiden Auflagen wurden von anderen Verfassern als den früheren bearbeitet. Auch diese Mitarbeiter hatten ihre Beiträge überall, wo es angezeigt war, gründlich überarbeitet, wobei, trotz Ausscheidung von vielem veralteten und entbehrlichen Stoffe, eine Erweiterung des Umfanges nicht zu vermeiden war.

Für die Besorgung der sechsten Auflage vereinigte sich der frühere Herausgeber mit Herrn Privatdozent Dr. E. Berl, der auch auf anderen Gebieten sein Mitarbeiter gewesen ist. Diese Gemeinschaft erstreckt sich auch auf die Umarbeitung der früher von G. Lunge selbst bearbeiteten Abschnitte des Werkes, die den größten Teil des ersten und einen Teil des zweiten Bandes umfassen. Die meisten übrigen Abschnitte sind von den früheren Verfassern wieder übernommen worden und wurden bis auf die neueste Zeit verbessert und ergänzt; doch mußten für einige wenige Abschnitte aus verschiedenen Gründen neue Bearbeiter gewonnen werden.

Bei dem stets fortwachsenden Umfange des Stoffes war es unvermeidlich, ihn dieses Mal auf vier Bände zu verteilen, von denen jeder sein eigenes alphabetisches Register erhält.

Die Anordnung der einzelnen Kapitel des Werkes ist mit wenigen Ausnahmen dieselbe wie früher geblieben, obwohl man dagegen einwenden könnte, daß dafür kein strenges Prinzip durchgeführt sei. Ein solches für die Behandlung technisch-chemischer Gegenstände in derselben wissenschaftlichen und logischen Weise wie bei Gegenständen der reinen Wissenschaft festzuhalten, ist gar nicht möglich; man muß doch auf Schritt

und Tritt den Bedürfnissen des im praktischen Leben stehenden Chemikers Rechnung tragen und kann nur, wie es hier versucht ist, die einzelnen Industrien in zusammenhängender Weise behandeln, wobei im großen und ganzen ein Fortschreiten von den anorganischen zu den organischen Industrien eingehalten worden ist, welches aber auch nicht konsequent durchgeführt werden konnte, weil eben verschiedene, in der Praxis zusammengehörige Gebiete nach beiden Seiten hin übergreifen. Die Hauptsache ist doch, daß der Leser sich schnell darüber orientieren kann, wo er das von ihm Gesuchte findet, und dies wird ihm an der Hand der ausführlichen Inhaltsverzeichnisse sowie der alphabetischen Register gewiß sehr leicht fallen.

Die Anordnung des Stoffes innerhalb der einzelnen Kapitel ist, wo es angeht, derart, daß bei den verschiedenen Industriezweigen zuerst die Rohstoffe, dann die Zwischenprodukte und die Betriebskontrolle nnd schließlich die Endprodukte behandelt werden. Die häufiger vorkommenden Operationen und Apparate werden im allgemeinen Teile beschrieben.

Die Bearbeiter aller Teile des Werkes sind mit ihrem Gegenstand als Spezialisten gründlich vertraut; eine nicht unerhebliche Anzahl derselben kann den Rang einer Autorität in ihrem Fache beanspruchen. Um so mehr können die Herren Verfasser, jeder für seine Monographie, direkte Anerkennung fordern und anderseits die Verantwortung dafür selbst übernehmen. Um dies unmittelbar zum Ausdruck zu bringen, sind die Herren Mitarbeiter nicht nur im allgemeinen angeführt, sondern sowohl im Inhaltsverzeichnis wie im Text als Verfasser angegeben. Im übrigen ist den Herren Mitarbeitern volle Freiheit gelassen und die redaktionelle Tätigkeit im wesentlichen auf das Äußerliche und die erforderliche Ausgleichung des Stoffes beschränkt worden. Dadurch kann es freilich vorkommen, daß in bezug auf die empfohlenen Methoden hier und da Wiederholungen oder auch Widersprüche zwischen den Bearbeitern verschiedener Abschnitte entstehen. Dies war aber nicht zu vermeiden und ist in wichtigeren Fällen durch redaktionelle Verweisungen so gut wie möglich abgestellt worden.

Eine besondere Bemerkung muß noch über die Behandlung der in diesem Werke vorkommenden Tabellen gemacht werden. Man wird diese mit wenigen Ausnahmen zweimal vorfinden,

einmal im Text, um sie für alle Fälle zu besitzen, ein anderes Mal in einem besonderen Anhange auf einseitig bedrucktem Papier, so daß man sie nach Belieben aufziehen lassen und im Laboratorium benutzen kann, ohne das Buch selbst am Arbeitstische aufschlagen zu müssen.

Mit Ausnahme der Fälle, wo in der Technik mit bestimmten, empirischen Faktoren gerechnet wird, sind die Atomgewichte der Internationalen Atomgewichtskommission auf der Grundlage O = 16 verwendet worden.

Zürich, Oktober 1909.

G. Lunge. E. Berl.

Mitarbeiter
an den Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden.

Prof. **Emil Adam,** K. k. Kunstgewerbeschule, Wien: Glas.

Oberlehrer Dr. **P. Aulich,** Kgl. Maschinenbau- und Hüttenschule, Duisburg: Eisen.

Dr. **F. Barnstein,** Kgl. Sächs. Landwirtschaftliche Versuchsstation, Möckern: Futterstoffe.

Privatdozent Dr. **E. Berl,** Eidgenöss. Polytechnikum, Zürich: Verflüssigte und komprimierte Gase;

— gemeinsam mit Prof. Dr. **G. Lunge:** Allgemeiner Teil; Technische Gasanalyse, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kochsalz, Sulfat, Salzsäure, Soda, Industrie des Chlors, Tonerdepräparate, Wasser für technische Zwecke, Calciumcarbid und Acetylen.

Prof. Dr. **O. Böttcher,** Vorstand der Kgl. Sächs. Landwirtschaftlichen Versuchsstation, Möckern: Künstliche Düngemittel.

Dr. **Alfons Bujard,** Direktor des Städt. Chem. Untersuchungsamtes, Stuttgart: Zündhölzer.

Prof. Dr. **C. Conneler,** Hannov. Münden: Gerbstoffe.

Fabrikdirektor Privatdozent Dr. **Karl Dieterich,** Helfenberg, Sachsen: Harze, Drogen, Galenische Präparate.

K. Dümmler, Architekt, Charlottenburg: Tonwaren und Dachschiefer.

Dr. **A. Ebertz,** Kgl. Technolog. Institut, Hohenheim: Spiritus.

Prof. Dr. **C. v. Eckenbrecher,** Wilmersdorf: Stärke und Dextrin.

Prof. Dr. **A. Eibner,** Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik, Kgl. Technische Hochschule, München: Anorganische Farbstoffe.

Prof. Dr. **Ferd. Fischer,** Göttingen: Untersuchung der festen Brennstoffe (gemeinsam mit Prof. Dr. **G. Lunge**).

Dr. **Fritz Frank,** Berlin: Kautschuk, Guttapercha (gemeinsam mit Dr. **E. Marckwald**).

Dr. **H. Frendenberg,** Frankfurt a. M.: Cyanverbindungen.

Dr. **E. Gildemeister,** Miltitz bei Leipzig: Ätherische Öle.

Prof. Dr. **R. Gnehm,** Zürich: Organische Farbstoffe und deren Ausgangsprodukte; Prüfung der Gespinstfasern.

Ingenieur-Chemiker **Oskar Guttmann,** M. Inst. C. E., F. I. C., Mark Lane, London: Explosivstoffe.

Dr. **E. Haselhoff,** Landwirtschaftl. Versuchsstation, Marburg: Bodenanalyse, Abwässer.

Prof. **W. Herzberg,** Abteilungsvorsteher am Kgl. Materialprüfungsamt, Groß-Lichterfelde: Papier.

Prof. Dr. **D. Holde,** Abteilungsvorsteher am Kgl. Materialprüfungsamt, Groß-Lichterfelde: Petroleum; andere Mineralöle; konsistente Fette, Paraffin, Ceresin; Schmiermittel.

Dr. Ing. **W. Klapproth,** Nieder-Ingelheim a. Rh.: Weinsäure, Weinstein und Citronensäure.

Direktor Dr. **H. Köhler,** Rütgerswerke A.-G., Berlin: Industrie des Steinkohlenteers.

Ph. Kreiling, Berlin: Ton.

Prof. Dr. **K. B. Lehmann,** Würzburg: Luft.

Dr. **J. Lewkowitsch,** 71 Priory Road, London NW.: Öle, Fette, Firnisse, Seife, Kerzenfabrikation, Glycerin.

Prof. Dr. **C. J. Lintner,** Direktor der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München: Bier.

Prof. Dr. **Edm. O. v. Lippmann,** Halle: Zucker.

Prof. Dr. **G. Lunge,** Zürich: Allgemeiner Teil; Technische Gasanalyse, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kochsalz, Sulfat, Salzsäure, Soda, Industrie des Chlors, Tonerdepräparate, Wasser für technische Zwecke, Calciumcarbid und Acetylen (gemeinsam mit Privatdozent Dr. **E. Berl**), Untersuchung der festen Brennstoffe (gemeinsam mit Prof. Dr. **Ferd. Fischer**).

Dr. **E. Marckwald,** Berlin: Kautschuk, Guttapercha (gemeinsam mit Dr. **Fritz Frank**).

Dr. **J. Messner,** Darmstadt: Chemische Präparate.

Prof. Dr. **J. Pässler,** Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie, Freiberg i. S.: Leder.

Dr. **O. Pfeiffer,** Chefchemiker der städtischen Gas- und Wasserwerke, Magdeburg: Gasfabrikation, Ammoniak.

Prof. Dr. **O. Pufahl,** Kgl. Bergakademie, Berlin: Metalle außer Eisen, Metallsalze.

Direktor **O. Schluttig,** Blasewitz bei Dresden: Tinte.

Prof. Dr. **Karl Schoch,** Kgl. Techn. Hochschule, Charlottenburg: Zement.

Dr. **G. Schüle,** Straßburg i. E.: Branntwein, Liköre, Essig.

Dr. **L. Tietjens,** Handelschemiker, Leopoldshall-Staßfurt: Kalisalze, Salpeter und Brom.

Prof. Dr. **Karl Windisch,** Vorstand des Kgl. Technologischen Instituts, Hohenheim: Wein.

Prof. Dr. **L. W. Winkler,** Budapest: Trink- und Brauchwasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Vorwort III
Verzeichnis der Mitarbeiter VII
Inhaltsverzeichnis IX

Allgemeiner Teil.

Von Prof. Dr. G. Lunge und Privatdozent Dr. E. Berl in Zürich.

Einleitung 1
Geschichtliches über technisch-chemische Analyse 3. Ziele der technisch-chemischen Analyse 4. Einteilung der technisch-chemischen Untersuchungsmethoden 6.

Allgemeine Operationen 8
I. Die Probenahme 8
Durchschnittsproben 8.
A. Grobstückige Materialien 10
Mechanische Probenahme beim Ausladen 10. Zerkleinerung des Musters 11. Mechanische Probenzieher 11. Zerkleinerung der reduzierten Muster 11. Übernahme durch den Laboratoriumschemiker 13.
B. Rohmaterialien im Zustande von Pulver, Grus usw. 14
C. Chemische Produkte in pulverförmigem Zustande 14
Probestecher 15.
D. Flüssigkeiten 16
E. Gase 18
Sammeln, Auswechseln und Aufbewahren der Proben 18.

II. Allgemeine Operationen im Laboratorium 20
A. Zerkleinern der Substanz 20
B. Abwägen 21
Handwagen 22. Vereinfachungen der Tara 23. Kunstgriffe beim Wägen für schnelle Arbeit 23. Genaueres Wägen 24.
C. Auflösen, Aufschließen, Abdampfen 25
Verhüten des Spritzens beim Auflösen 25. Abdampftrichter 26. Andere Kunstgriffe 26.
D. Fällen, Auswaschen und Filtrieren von Niederschlägen 26
Absitzenlassen 26. Reagenzien von bestimmter Stärke 27. Auswaschen 27. Abpipettieren klarer Lösungen 28. Filtrieren 28. Filtrieren von schleimigen Niederschlägen 29. Gooch-Tiegel 30. Neubauer-Tiegel 30. Heiß Filtrieren 30. Zentrifugieren von Niederschlägen 30.

Seite

E. Trocknen und Glühen 31
Verbrennung von feuchtem Filter im Platintiegel 32. Wägen auf getrocknetem Filter 32. Glühen 33. Reinigen der Platintiegel 33. Schädigende Einflüsse auf Platintiegel 34. Iridium- und Rhodiumtiegel 34.

F. Erhitzungsvorrichtungen 34
Gasbrenner 35. Spiritusbrenner 36. Elektrische Öfen 38.

III. Maßanalyse 39
Allgemeines 39. Notwendige Geräte 39. Amtliche Eichung 40. Einheit für Eichungen 41. Mohr'sches Liter 41. Kalibrierung nach dem wahren Liter 42. Tabellen für Korrekturen für verschiedene Temperaturen und Barometerstände 44. Neuere Vorschriften der Kais. Normal-Eichungskommission 46. Vorschriften in Amerika und Österreich 49. Eichungen im Laboratorium des technischen Chemikers 51. Ostwald'sche Pipette 52. Tabellen für Temperaturkorrektionen für Titrierflüssigkeiten nach Schloesser 54. Meßinstrumente für Gase 55. Meniskuskorrektionen 55. Prüfung gasanalytischer Apparate nach Schloesser und Grimm 55. Gewicht eines Kubikzentimeters Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen 59. Tabelle über Differenz der Meniskuskorrektionen von Wasser gegen Quecksilber 60.

Instrumente für Maßanalyse 60.

Büretten 61. Ablesen derselben 61. Visierblende 63. Benetzung des Glases 63. Stative für Büretten 64. Vorratsflaschen für Normallösungen 65. Besondere Formen von Büretten 66. Pipetten 67. Vollpipetten 67. Selbsteinstellende Pipetten 68. Qualität des Glases für Maßanalyse 68.

Indikatoren für Acidimetrie und Alkalimetrie 69. Einteilung 70. Verwendung 70. Empfindlichkeit 72. Verhalten gegen Alkohol, Neutralsalze, Erwärmen 73. Theorie der Indikatoren 74. Physikalisch-chemische Theorie von Ostwald 75. Chromophoren-Theorie von Stieglitz 76. Theorie von Hantzsch 77. Farbloswerden von Phenolphtalein durch konz. Alkali 78. Methylorange 79. Lackmus 86. Phenolphtalein 90. Tabelle der Basizität der Säuren gegenüber Methylorange, Lackmus und Phenolphtalein 95. Andere Indikatoren 95. Reagenspapiere 100.

Normallösungen 102. Allgemeines 102. Normalsäuren 104. Urtitersubstanzen für Alkalimetrie und Acidimetrie 105. Soda 105. Natriumbicarbonat 106. Natriumoxalat 107. Herstellung der $^1/_1$ N.-Salzsäure 109. Andere Substanzen zur Einstellung von Normalsäuren und Normallaugen 111. Gewichtsanalytische Einstellung 113. Oxalsäure 114. Kaliumtetroxalat 115. Bernsteinsäure, Malonsäure 116. Kaliumbijodat 116. Weinstein 116. Kaliumbichromat 116. Stärke der Normalsäuren 117. Wert von Normalsäuren 118. Normaloxalsäure 118. Normallaugen 119. Normalnatronlauge 119. Kohlensäurefreie Lauge 120. Natriumcarbonatlösung 122. Kalilauge 122. Barytlösung 123. Wert von alkalischen Normallösungen 123. Permanganatlösung 123. Herstellung einer Permanganatlösung 124. Titration in salzsaurer Lösung 126. Urprüfung der Permanganatlösung 127. Natriumoxalatmethode 127. Oxalsäuremethode 129. Eisenmethode 130.

Seite

Eisenammoniumsulfatmethode 133. Jodometrische Methode 134. Wasserstoffsuperoxydmethode 134. Gasvolumetrische Wasserstoffsuperoxydmethode 135. Andere Vorschläge 137. Anwendungen 137. Jodometrie 137. Jodlösung 138. Stärkelösung 139. Urprüfung der Jodlösung 139. Verwendung der Jodlösung 142. Natriumthiosulfatlösung 143. Einstellung mit reinem Jod 144. Andere Methoden 146. Arsenlösung 148. Silberlösung und Rhodanlösung 149.

Allgemeine Bemerkungen über Maßanalyse 151.

IV. Gasvolumetrie 152

Das Azotometer 152.

Das Nitrometer von Lunge 156. Handhabung für Nitrose 158. Für andere Fälle 160. Nitrometer für Salpeter 162. Schüttelgefäß 162. Nitrometer mit Anhängefläschchen 163. Reduktion des Gasvolumens 163. Anwendungen 163. Nitrometer nach Lubarsch 164. Andere Modifikationen des Lungeschen Nitrometers 166.

Das Gasvolumeter 166. Einstellung 168. Handhabung 169. Klammern 170. Besondere Formen 171. Reaktions- oder Schüttelgefäß 171. Einteilung zur direkten Angabe in Prozenten 175. Ähnliche Apparate 176.

Universal-Gasvolumeter 177.

Methode von Wohl 179.

Kohlensäure-Bestimmungs-Apparate 179.

Methode von Lunge und Rittener 180.

Allgemeine Bemerkungen über Gasmeßapparate 183.

V. Aräometrie 184

Allgemeines 184. Densimeter von Fleischer 185. Aräometer von Twaddel 185, von Baumé 185, nach Gerlach 186, rationelles 186, von Cartier 188, von Beck 189, für leichte Flüssigkeiten 189.

Vergleichung verschiedener Aräometer für schwere Flüssigkeiten 188, für leichte Flüssigkeiten 189. Differential-Aräometer 190. Spez. Gewichtsbestimmung durch Wägen 190. Aräo-Pyknometer 190. Allgemeine Vorschriften über Aräometer 191. Vorschriften der Kais. Normal-Eichungs-Kommission 192. Besondere Vorschriften 193. Alkoholometer 193. Saccharimeter 193. Aräometer für Mineralöle 193. Aräometer für Schwefelsäure 193. Aräometer nach Dichte 193. Aräometer nach Baumé-Graden 194.

VI. Zug- und Druckmessung (Manometer und Anemometer) 194

Einfaches Manometer 195. Péclets Manometer 195. Differential Manometer von Soger 196, von König 198. Zugmesser von Rabe 199. Gasmesser von Langen 199, von Dürr Schultze 199. Berechnung der Geschwindigkeit des Gasstromes 199. Formel von Péclet 199. Anemometer von Péclet 200, von Fletcher-Lunge 200. Tabellen zur Reduktion der Ablesungen am Äther-Anemometer auf Zuggeschwindigkeiten 202.

VII. Wärmemessung 201

Thermometrie 203. Quecksilberthermometer 203. Messung

Seite

mit Hilfskörper 205. Stählerne Quecksilber-Feder-Thermometer 205. Pyrometrie 205. Metallpyrometer 206. Graphitpyrometer 206. Thalpotasimeter 206. Luftpyrometer 207. Metalllegierungen 207. Normal-Seger-Kegel 207. Optische Pyrometer 209. Wannersche Pyrometer 210. Optisches Pyrometer von Holborn und Kurlbaum 212. Spektralypyrometer von Hempel 212. Lunette pyrométrique 213. Akustische Pyrometer 213. Thermophon von Warren und Wipper 213. Thermophon von Wiborgh 213. Kalorimetrische Pyrometer 213. Pyrometer von Bradbury 213. Kalorimeter von F. Fischer 214. Andere Wasserpyrometer 217. Elektrische Pyrometer 217. Widerstandspyrometer 217, von Siemens 217, von Hartmann und Braun 217, von Heraeus 217. Thermoelektrische Pyrometer 218, von Le Chatelier 219. Platin-Platiniridiumpyrometer 221. Iridium-Iridiumrutheniumpyrometer 221. Silber-Konstantanpyrometer 221. Platin-Platinnickelpyrometer 221. Nickel-Kohlepyrometer 221. Eisen-Konstantanpyrometer 221. Kupfer-Konstantanpyrometer 221. Eichung der Thermoelemente 222. Schutzrohre für Thermoelemente 222. Metallrohre 223. Porzellanrohre 224. Quarzglasrohre 224. Graphitrohre 224. Zeigergalvanometer 225. Behandlung der Galvanometer 226. Registrierende Pyrometer 227. Pyrometer von Fery 227. Messung tiefer Temperaturen 227.

VIII. Berechnung der Analysen 228

Rechentafeln 228. Dezimalstellen 229. Atomgewichtstabelle 230. Darstellung der Analysenergebnisse 230.

Spezieller Teil.

Technische Gasanalyse. Von Prof. Dr. G. Lunge und Privatdozent Dr. E. Berl 233

Untersuchung von Heiz- und Verbrennungsgasen 233. Probenahme 233. Durchschnittsproben 233. Oberflächliche Beurteilung einer Feuerung 234. Kohlensäuregehaltbestimmung aus dem spez. Gewicht 235. Probenahme 235. Sammel-, Aufbewahrungs- und Transportgefäße für Gasproben 237. Absorptionskoeffizienten einiger Gase in Wasser 238.

Bestimmung der Gase durch Absorption 239. Absorptionsmittel für Kohlendioxyd (Chlor, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und andere saure Gase) 239, für schwere Kohlenwasserstoffe 239, für Sauerstoff 240, für Kohlenoxyd 242.

Nichtabsorbierbare Gase 243. Verbrennung von Gasgemischen 244.

Bestimmung fester Beimengungen in Gasen 246.

Apparate zur Untersuchung der Gase 247. Gasbürette von Honigmann 247, von Bunte 248. Orsat-Apparate 252. Modifikation von F. Fischer 253, von G. Lunge 256. Anderweitige Abänderungen des Orsat-Apparates 258. Grisoumeter 262. Hempels Gasbürette mit Absorptionspipetten 262. Apparat von F. Fischer zur Untersuchung von Generator-, Misch- oder Wassergas 267.

Apparate für schnelle und kontinuierliche Gasanalyse 272. Schnellgaswage 273. Rauchgasanalysator von Krell-Schultze

Seite

273. Heizeffektmesser Ados 274. Koometer von Schlatter und Deutsch 276. Autolysator von Strache, Jahoda und Genzken 277. Gasrefraktometer von Haber 278. Messung mittels Absorptionsspektren 279.

Bestimmung des Brennwertes der Heizgase 279. Gaskalorimeter von Junkers 279. Automatisches und selbstregistrierendes Gaskalorimeter von Junkers 283. Gaskalorimeter von Boys 283, von Simmance-Abady 284, von Gräfe 284, von F. Fischer 284, von Raupp 287. Wärmeverluste durch Rauchgase 287. Gesamtschwefel in Heizgasen 288.

Untersuchung der festen Brennstoffe. Von Prof. Dr. F. Fischer und Prof. Dr. G. Lunge 289

Brennstoffe im engeren Sinne 289. Probenahme 289. Wasserbestimmung 290. Aschenbestimmung 290. Koksausbeute 291. Immediatanalyse 293. Schwefel 294. Arsen 295. Phosphor 296. Stickstoff 296. Elementaranalyse und Brennwertbestimmung 297. Kohlenstoff und Wasserstoff 297. Brennwert 298. Fischersches Kalorimeter 299. Berthelotsche Bombe 302. Brennwertbestimmung damit 303. Brennwertbestimmung mit gebundenen Sauerstoff 308. Steinkohlenbriketts und Brikettpech 309. Wertverminderung der Kohlen 309. Beurteilung der Kohlen 310.

Fabrikation der schwefligen Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Von Prof. Dr. G. Lunge und Privatdozent Dr. E. Berl 312

1. Darstellung der schwefligen Säure 312

Rohmaterialien 312

Schwefel 312. Sizilianischer Rohschwefel 312. Louisiana-Schwefel 313. Feinheitsgrad 313. Sulfurimeter von Chancel 313. Zusammengesetzte Mischungen 315, Asche 315. Feuchtigkeit 315. Bituminöse Stoffe 316, Arsen 316, Selen 317, Eisen 317. Direkte Schwefelbestimmung 317. Verunreinigungen oder Verfälschungen des Schwefels 318. Stangenschwefel 318. Schwefelblumen 318.

Gasschwefel 320. Gewinnbarer Schwefel 320. Methode von Zulkowsky 320, von Dennstedt 321, von Pfeiffer 321.

Schwefelkies 322. Feuchtigkeit 322. Schwefel 322. Nasse Aufschließung und Chlorbaryumfällung 323. Methode von Lunge und Hintz und Weber 323. Andere nasse Aufschließungsmethoden 326. Trockene Aufschließungsmethoden 327. Abröstmethoden 328. Reduktionsmethoden 329. Fällung des Schwefels als Strontiumsulfat 330. Maßanalytische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure 330. Benzidinmethoden 333. Arsen 336. Antimon 339. Kupfer 342. Blei 343. Zink 344. Carbonate 344. Kohlenstoff 345. Unterscheidung von Schwefelkies und Magnetkies 345.

Zinkblende 345. Gesamtschwefel 345. Zink 346. Titrimetrische Methoden 346. Belgische Schwefelnatriummethode 346. Deutsche Schwefelnatriummethode 349. Ferrocyankaliummethode 350. Gewichtsanalytische Methoden 353. als Sulfid 353. als Oxyd 355. Elektrolytische Methoden 355. Blei 356. Kalk

Seite

und Magnesia 356. Arsen 356. Carbonate 356. Fluor 356. Verwertbarer Schwefel 357.

Betriebskontrolle 357
Röstrückstand 358, bei Rohschwefel 358, bei Gasschwefel 358, bei Schwefelkies 358. Schwefelbestimmung 358. Kupfer 361. Eisen 362. Abbrände von Zinkblende 362. Zinksulfatschwefel 362. Sulfidschwefel 363.

II. Untersuchung der Röstgase und der Abgase von Kontaktschwefelsäurefabriken 363
Bestimmung des Schwefeldioxyd nach Reich 364. Modifikation von Raschig 367. Bestimmung der Gesamtsäure nach Lunge 368. Bestimmung des Schwefeldioxyds und Schwefeltrioxyds nebeneinander 369.

III. Endprodukte 371
Lösungen von schwefliger Säure 371. Sulfite 373. Laugen für die Fabrikation der Sulfitcellulose 373.

Salpetersäurefabrikation 374
Chilisalpeter 374. Qualitative Untersuchung 374. Technische Salpeterprobe 374. Vollständige Analyse mit Ausnahme der Nitrat- und Perchloratbestimmung 376. Feuchtigkeit, Unlösliches, Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Natron, Kali 376. Nitratbestimmung 377. Aufzählung der Methoden 377. Methode von Ulsch 379. Methode von Devarda 382. Nitrometrische Methode von Lunge 383. Methode von Schlösing-Grandeau 385. Salpetersäure neben salpetriger Säure nach Meisenheimer und Heim 389. Chromat- und Quarzglühmethode 390. Nitronmethode von Busch 390, Nitrat neben Nitrit nach Busch 392. Bestimmung des Perchlorats 393, des Chlorats 395. Perchlorat neben Chlorat und Jodat 396.

Betriebskontrolle 397. Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter 397, durch Luftverbrennung 397.

Salpetersäure 398. Einfluß von Stickoxyden auf das spez. Gewicht 399. Spez. Gewichts-Tabelle für Salpetersäure 401. Temperatureinfluß 403. Analytische Bestimmung der Untersalpetersäure 404. Gesamtsäuregehalt 405. Sonstige Prüfung 405.

Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren 407.

Schwefelsäurefabrikation 410
Ausgangsmaterialien 410
Betriebskontrolle 410
Untersuchung der Gase 411, Röstgase 411, Austrittsgase aus dem Gay-Lussacturm 411. Sauerstoffbestimmung 411. Untersuchung auf Säuren 413. Stickoxyd 415. Stickoxydul 417. Stickoxydul neben Stickoxyd 418. Stickoxydul neben Stickoxyd und Stickstoff 418.

Untersuchung der Betriebssäuren 419. Ermittlung des „Nitrose"-Zustandes 419. Ausbeute an Kammersäure 420. Prüfung der Gloversäure 420. Prüfung der Gay-

Seite

Lussac-Säure (Nitrose) 421. Analyse von Nitriten 423. Verhältnis der drei Stickstoffsäuren zueinander 424.

Endprodukt: Schwefelsäure 425. Spez.-Gewichts-Tabellen 427, der Normal-Eichungs-Kommission 427. Umwandlungstabelle von Dichte $S^{15}/_4$ in Baumégrade der rationellen Skala 429. Spez.-Gewichts-Tabellen von Lunge, Isler und Naef 431. Temperaturkorrektion 437. Reduktion der Grädigkeit von Schwefelsäure zwischen 65 und 66° Bé auf 15° 438. Einfluß von Verunreinigungen auf das spez. Gewicht 439.

Qualitative Prüfung der Schwefelsäure auf Verunreinigungen 439. Schmelzpunkte der Schwefelsäuren nach Knietsch 440. Siedepunkte von Schwefelsäuren 441. Kontraktion beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser 441. Qualitative Prüfung auf gasförmige Verunreinigungen 441, auf schweflige Säure 442, auf Salzsäure 442, auf Spuren von Stickstoffsäuren 442, auf Flußsäure 444, auf Ammoniak 444, auf Eisen 444, auf Selen 444, Arsen in Schwefelsäure 445. Probe von Marsh-Berzelius 446. Modifikation nach Lockemann 450, Elektrolytische Arsenbestimmung 453. Einfluß von Sulfiten und Selen auf den Arsennachweis 457, Probe von Reinsch 458, von Gutzeit 458, von Bettendorf 460.

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und ihrer Verunreinigungen 461, freie Schwefelsäure 461, schweflige Säure 461, salpetrige Säure 461, Salpetersäure 463, Blei 464, Eisen 464. Kolorimetrische Eisenbestimmung nach Lunge 465. Salzsäure 468. Arsen 468. Selen 469. Fluorwasserstoffsäure 469.

Rauchende Schwefelsäure (Anhydrid, Oleum) 470. Schmelzpunkte von Oleum 470. Siedepunkte von Oleum 470. Spez. Gewichte von Oleum 471. Eigenschaften von rauchender Schwefelsäure 471. Formeln zur Herstellung verschiedener Oleumsorten 471. Verunreinigungen 471. Quantitative Analyse 471. Probenahme 471. Kugelhahnpipette von Lunge und Rey 475. Einfluß von schwefliger Säure 476, von fixen Verunreinigungen 477. Tabelle für Bestimmung von freiem SO_3 aus dem Gesamt-SO_3 479. Analysenmethode nach Setlik 480, von Rabe 481.

Sulfat- und Salzsäurefabrikation. Von Prof. Dr. G. Lunge und Privatdozent Dr. E. Berl 482

A. Salzsolen und Salinenbetrieb 482

Prüfung durch spez. Gewicht 482. Analyse der Salzsolen und Mutterlaugen 483. Bestimmung von Chlor, Schwefelsäure, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia 483.

B. Kochsalz (Steinsalz) 484

Verunreinigungen 484.

I. Gewöhnliches Salz 485. Durchschnittsprobe 485. Qualitative Analyse 485. Quantitative Analyse 485. Bestimmung von Wasser: a) Feuchtigkeit 485, b) chemisch gebundenes Wasser 486. Gesamtchlor 487. Schwefelsäure 487. Unlösliches in Wasser

Seite

und Säure, Kalk und Magnesia 487. Berechnung 488. Direkte Bestimmung von Magnesiumchlorid 488.

II. Denaturiertes Salz 489

III. Reines Chlornatrium für analytische Zwecke 489

C. Schwefelsäure 490

D. Sulfat 490

Freie Säure 490. Chlornatrium 490. Eisen 491. In Wasser Unlösliches 491. Kalk 491. Magnesia 492. Tonerde 493. Schwefelsaures Natron 493. Gesamtnatron 494.

E. Salzsäure 494

Betriebskontrolle 494. Unkondensiertes Säuregas 495. Untersuchung der Austrittsgase in England 495. Prüfung der Gase beim Hargreaves-Verfahren 496.

Eigenschaften der Salzsäure 497. Temperaturkorrektion der spez. Gewichte 497. Nachweis der Verunreinigungen 497. Volumgewichte von Salzsäuren 498. Schwefelsäure 499. Arsen 499. Eisen 502. Schweflige Säure 503. Schweflige und arsenige Säure 503. Salpetersäure 503. Chlor 503. Jod 504. Selen 504. Kalk 504. Bestimmung des Chlorwasserstoffs 504.

Fabrikation der Soda. Von Prof. Dr. G. Lunge und Privatdozent Dr. E. Berl 505

I. Sodafabrikation nach Leblanc 505

A. Rohstoffe 505

1. Sulfat, Begutachtung nach äußerem Aussehen 505. 2. Calciumcarbonat 505. 3. Reduktionskohle 506. Feuchtigkeit 506, Koksrückstand 506. Asche 506. Schwefel 507, 507, Stickstoff 507.

B. Betriebskontrolle 507

1. Rohsodaschmelze 507. Beurteilung nach äußerem Aussehen 507. Bestimmung von freiem Kalk 508. Gesamtkalk 509. Alkalimetrischer Gesamtgehalt 510. Ätznatron 510. Schwefelnatrium 510. Chlornatrium 510. Schwefelsaures Natron 511. Carbonisiertes Muster 511. 2. Rohsodalauge 511. Spez. Gewicht 511. Trockensubstanz 511. Chemische Analyse 511. Natriumcarbonat 512. Ätznatron 512. Schwefelnatrium 512. Schwefelsaures Natron 512. Gesamtschwefel 512. Chlornatrium 512. Ferrocyannatrium 512. Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd 513. Kohlensäure und Schwefelwasserstoff 514. Carbonisierte Probe 516. 3. Carbonisierte Laugen 516. 4. Sodamutterlaugen 516. Thiosulfat neben Sulfit 516, und Sulfat 517, Sulfidschwefel 518. Sulfid, Sulfat, Sulfit und Thiosulfat 519. 5. Auslaugerückstand 524. 6. Unoxydierter Sodarückstand 524. Äußeres Ansehen 524. Nutzbares Natron 525. Gesamtnatron 525. Gesamtschwefel 525. Oxydierbarer Schwefel 525. 7. Schwefelregenerationsverfahren von Chance-Claus 526. Sulfidschwefel im Sodarückstande 526. Sulfidschwefel im carbonisierten Rückstand 526. Sulfidschwefel + CO_2 im Sodarückstand 526. Sulfidschwefel in Lösungen von Schwefelcalcium

Seite

oder Schwefelnatrium 526. Natron. Kalk und Thiosulfat in Schwefellaugen 526. Kalkofengase 527. Gase aus dem Gasometer 527. Austrittsgase aus den Claus-Öfen 528. Natriumsulfid 528. Natriumthiosulfat 529.

II. Ammoniaksodafabrikation 530

A. Rohstoffe 530

1. Steinsalz und Sole 530. 2. Gaswasser, schwefelsaures Ammoniak, andere Ammoniumsalze 530. Gaswasser 530. Spez. Gewicht 530. Flüchtiges Ammoniak 530. Gesamtammoniak 530. Gesamtschwefel 530. Rhodan 531. Schwefelsaures Ammoniak 532. Ammoniakgehalt 532. Ammonsulfatlösungen, spez. Gewicht 532. Ammoncarbonatlösungen, spez. Gewicht 533. Kalkstein, gebrannter Kalk, Kohlen, Koks 533.

B. Betriebskontrolle 533

III. Fabrikation der kaustischen Soda 535

A. Kaustische Rohlauge 535

B. Ausgesoggte Salze 535

C. Bodensatz 536

D. Kalkschlamm 536

IV. Elektrolytische Alkalilaugen 536

V. Schmelzsoda der Zellstoffabriken 537

VI. Handelsprodukte der Sodafabrikation 540

A. Kalzinierte Soda 540. Schmelzpunkt 541. Spez. Gewichte von Lösungen von kohlensaurem Natron bei 15° 541, bei 30° 542. Temperaturkorrektion 543. Bestimmung des Titers der Soda 542. Vergleichung der Grädigkeiten 544. Tabelle der Grädigkeiten 545. Gewöhnliche Prüfungen der Soda 547. Vollständige Analyse der Soda 550. Eigenschaften der Sekundasoda 553. Prüfung der chemisch reinen Soda 554.

B. Krystallsoda 557

C. Kaustische Soda (Ätznatron) 558

Probenahme 558. Spez. Gewichte von Ätznatronlösungen bei 15° 559. Einfluß von CO_2 auf das spez. Gewicht 560. Analyse 561. Kaustisches Sodasalz 562.

D. Bicarbonat 562. Eigenschaften 562, qualitative Prüfung 563, quantitative Analyse 563. Titration 564. Bestimmung der Bicarbonatkohlensäure 564.

Die Industrie des Chlors. Von Prof. Dr. G. Lunge und Privatdozent Dr. E. Berl 567

A. Ausgangsmaterialien 567

I. Braunstein 567. Feuchtigkeit 567. Aktiver Sauerstoff 568. Oxalsäuremethode 568. Eisenvitriolmethode 569. Gasvolumetrische Bestimmung durch Wasserstoffsuperoxyd 570. Titriermethoden 571. Carbonate 571. Bestimmung der zur Zersetzung nötigen Salzsäure 572.

II. Kalkstein 572. Unlösliches 572. Kalk 572. Magnesia 573. Eisen 573.

Seite

III. Kalk 573. a) Gebrannter Kalk 573, freies CaO 573, Carbonatgehalt 574. b) Gelöschter Kalk 574. Wasser 574. Carbonate 574. Gehaltstabelle für Kalkmilch 574.

B. Betriebskontrolle 575

I. Darstellung von Chlor mittels natürlichen Braunsteins 575.

II. Weldon-Verfahren 575. Untersuchung des Weldonschlammes 575. MnO_2-Gehalt darin 576. Gesamtmangangehalt 576. Bestimmung der Basis 576.

III. Deacon-Verfahren 577. Gase aus den Sulfatpfannen 577, aus den Zersetzern 577. Verhältnis von freiem Chlor zu unverändertem HCl 578. Natronlaugemethode 578. Arsenitmethode 578. Quecksilbermethode 581. Kohlendioxyd im Chlorgas 581. Baryumchloridmethode 581. Ätznatronmethode 581. Kaliumjodidmethode 582. Arsenitmethode 583. Elektrolytchlor 583. Quecksilbermethode 584. Andere Methoden 585. Wasserdampf in Deacon-Gasen 586.

IV. Chlorkalkfabrikation 586. Prüfung der Kammerluft auf Chlorgehalt 587.

V. Fabrikation von chlorsaurem Kali 588. Bestimmung des Chlorats 588. Freies und Hypochloritchlor 589.

C. Endprodukte 589

I. Chlorkalk 589. Probenahme und Aufbewahrung der Proben 589. Bezeichnung der Grädigkeit 590. Tabelle zur Vergleichung der Grade 590. Spez. Gewicht von Chlorkalklösungen 590. Bestimmung des bleichenden Chlors nach Gay-Lussac 591, nach Denigés 591, nach Graham-Otto 591, nach Bunsen 592, nach Pontius 593, nach Penot 593, nach Lunge mit Wasserstoffsuperoxyd 595, nach Vanino 596. Andere Methoden 597. Gewicht eines Kubikzentimeters Chlor 598. Carbonatgehalt im Chlorkalk 599.

II. Bleichflüssigkeiten und elektrolytische Laugen 599. Bestimmung von unterchloriger Säure neben Hypochloriten 600, neben Chlor 600. Bestimmung von chlorsaurem Salz 601, nach Ditz und Knöpfelmacher 602, nach Knecht 603. Bestimmung des Chloridchlors 603, der Kohlensäure 604, der Basen 604, bei Gegenwart von Chromat 605.

III. Kaliumchlorat 605. Qualitative Prüfung 606. Aktives Chlorat 606. Quantitative Analyse 607. Gewichtsanalytische Bestimmung 607. Maßanalytische Bestimmung 607.

IV. Perchlorate 608. Gewichtsanalytische Bestimmung 608. Maßanalytische Bestimmung 608. Perchlorate neben Chloraten und Chloriden 608.

Kalisalze. Von Handelschemiker Dr. L. Tietjens 609

Allgemeines über die Bestimmung des Kalis 609

Abscheidung als Kaliumplatinchlorid 609. Überchlorsäuremethode 611. Abscheidung des Kalis als Bitartrat 612, in anderen Formen 612. Abarten der Platinmethode 613.

Seite

Spezieller Teil 616

I. Salze der deutschen Kaliindustrie 616

A. Rohsalze (Carnallit, Bergkieserit, Kainit, Sylvinit, Hartsalz) 616. Kalibestimmung nach der Platinmethode 616, nach der Überchlorsäuremethode 618, nach der Zinkstaubmethode 619. Bestimmung des Chlormagnesiums 619, des Gesamtmagnesiums 619, der Schwefelsäure 619. Vollständige Analyse der Rohsalze 620.

B. Zwischenprodukte der Fabrikation 621.

C. Fabrikationsprodukte 621.

1. Chlorkalium 621. a) Platinmethode 621. b) Überchlorsäuremethode 621. Bestimmung des Chlornatriums 622, der Magnesiumsalze 623, des Wassers, Unlöslichen, Kalks und der Schwefelsäure 623.

2. Schwefelsaures Kali 623. Allgemeines 623. Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Kalimagnesia 624. a) Platinmethode 624. b) Überchlorsäuremethode 625. c) Zinkstaubmethode 625.

3. Kalidüngesalze 625. a) Platinmethode 625. b) Überchlorsäuremethode 626. c) Zinkstaubmethode 626.

Anhang 626

Brom. 626

A. Rohstoffe 626. 1. Braunstein 626. 2. Endlauge 626.

B. Zwischenprodukte 627. 1. Entbromte Lauge 627. 2. Chlorlauge 627.

C. Endprodukte 628. 1. Brom. 628. 2. Bromeisen 629. 3. Bromsalz 629.

II. Kalisalpeter 630

A. Rohstoffe 630. 1. Chilisalpeter 630. 2. Chlorkalium 630.

B. Zwischenprodukte 630.

C. Endprodukt (Kalisalpeter) 630.

III. Pottasche 632

A. Rohstoffe 632. 1. Chlorkalium 632. 2. Schlempekohle 632.

B. Zwischenprodukte 635.

C. End- und Nebenprodukte 635. 1. Reinere Pottasche 635. 2. Unreinere, Melassen- oder Schlempekohlenpottasche 637. 3. Hydratisierte Pottasche 637.

Verflüssigte und komprimierte Gase. Von Privatdozent Dr. E. Berl . . . 638

1. Allgemeine Vorschriften 638. Eigenschaften und Transportbedingungen verflüssigter und komprimierter Gase 638.

2. Probenahme 640.

3. Gasmeßapparate 641.

4. Analyse der einzelnen Gasarten 643. a) Verflüssigtes Schwefeldioxyd 643. b) Verflüssigtes Ammoniak 644. c) Verflüssigtes Chlor 646. d) Verflüssigtes Kohlendioxyd 647. e) Verflüssigtes Stickoxydul 650. f) Komprimierter Wasserstoff 650. g) Komprimierter Sauerstoff 651.

Namenregister 652

Sachregister 659

Allgemeiner Teil.

Von

Prof. Dr. Georg Lunge

und

Privatdozent Dr. Ernst Berl

in Zürich.

Einleitung.

Die technisch-chemische Analyse ist bis zu einem gewissen Grade jedenfalls so alt, wie die chemische Technologie überhaupt, und umfaßte stets einerseits viele Operationen, die aus der allgemeinen chemischen Analyse, wie sie für wissenschaftliche Zwecke sich ausbildete, herübergenommen wurden, andererseits aber auch gewisse praktische Proben, die großenteils durch Zufall oder als Nachahmung von Fabrikationsprozessen im kleinen Maßstabe in den mit der Chemie zusammenhängenden Gewerben aufkamen. Aber auch ganze Klassen von Operationen, die heutzutage in der allgemeinen analytischen Chemie einen breiten Raum einnehmen, sind ursprünglich nur als „technische" Methoden erfunden und anerkannt worden. In erster Linie gilt dies von der Maßanalyse, die allerdings schon 1795 und 1806 durch Descroizilles begründet worden war, aber damals nur für die Kontrolle und Wertbestimmung von technischen Produkten (Säuren und Alkalien) diente. Auch Gay-Lussac knüpfte noch hieran an; seine Methoden für Chlorimetrie (1824), Alkalimetrie (1828), Silberbestimmung (1832), sowie die Einführung der Permanganatmethode für Bestimmung des Eisens durch Margueritte (1846) gingen durchaus aus Bedürfnissen der Technik hervor und wurden zunächst nur in dieser angewendet.

Bis vor etwa 50 Jahren blieben die „Titriermethoden" von den meisten Lehrern der Chemie an den Hochschul-Laboratorien in ihrem Lehrplane unberücksichtigt, weil man auf sie mit einiger Geringschätzung als „technische" Methoden herabsah, deren Verfolgung der den Studierenden beizubringenden wissenschaftlichen Genauigkeit nur schaden könne. Dieser Standpunkt ließ sich freilich nicht mehr festhalten, nachdem Bunsens Abhandlung über die volumetrische Analyse mittels Jodlösung (1853) gezeigt hatte, daß man hiermit eine die meisten Gewichtsanalysen übertreffende Genauigkeit erzielen könne, und nachdem andere Forscher, in erster Linie H. Schwarz (1850) und Friedrich Mohr (seit 1855), das Gebiet der volumetrischen Analyse in ungeahnter Weise erweitert hatten.

Bis dahin besaß man nur Leitfäden und Lehrbücher der analytischen Chemie überhaupt, die aber nur die Mineralanalyse auf gewichtsanalytischem Wege und die organische Elementaranalyse umfaßten, allenfalls schon mit Beiziehung einiger maßanalytischer Methoden. Die

Methoden für Untersuchung der Produkte der chemischen Industrie und der sich an diese anschließenden Gewerbe waren, soweit überhaupt veröffentlicht, in allen möglichen Büchern und Zeitschriften zerstreut und mußten von den dabei Interessierten mit großer Mühe, natürlich auch immer nur mit sehr ungenügendem Erfolge zusammengesucht werden.

Es wurde daher allgemein mit großem Danke begrüßt, als Bolley im Jahre 1853 sein Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen veröffentlichte, das schon im ersten Jahre fast vollständig vergriffen war, aber erst 1861 in zweiter Auflage erschien. In dieser finden wir von 475 Seiten etwa die Hälfte durch einen kurzen Abriß der allgemeinen analytischen Operationen, Methoden und Apparate, sowie der qualitativen und quantitativen Mineralanalyse eingenommen, wie sie in jedem Werke über analytische Chemie zu finden war; die zweite etwas größere Hälfte behandelt Schießpulver, Bleichmittel, Ackererde, Farbmaterialien, Brennmaterialien, Fette, Öle, Beleuchtungsmittel, Seife, Bier, Wein, Zucker, Stärke, Milch, Tee, Kaffee usw., Spinnfasern, Gerbmaterialien, Düngmittel, aräometrische Bestimmungsmethoden usw.

Für die damalige Zeit war das Werk Polleys, trotz seines bescheidenen Umfanges, in der Tat ungemein wichtig, so unzureichend es auch nach unseren heutigen Begriffen erscheinen muß. Aber es hatte doch die Bahn eröffnet und hatte einen Grundsatz eingeführt, dem wir auch noch heute Rechnung tragen müssen und dem Bolley folgenden Ausdruck gibt (in der Vorrede zur 2. Auflage seines Werkes):

„. . . dagegen durfte kein, wenn auch noch so empirischer, jeder wissenschaftlichen Begründbarkeit entbehrender Kunstgriff verschmäht werden, der nach zuverlässigen Mitteilungen oder eigener Erfahrung etwas Charakteristisches bietet. Ja es liegt in die Natur der Sache, und ich denke darum nicht es entschuldigen zu müssen, daß zuweilen selbst solche Prüfungsmittel aufgenommen sind, die viel Unsicheres an sich tragen. Der Vorwurf ist mir nicht unbekannt — ich halte ihn aber für völlig leer —, daß mit dem Propagieren solcher Aushilfsmittel der Wissenschaft Eintrag geschehe. Diese läßt sich im Aufsuchen rationellerer oder präziserer Methoden gewiß nicht irremachen, während alle Chemiker, die es nicht abweisen können, sich mit Untersuchung von Handelswaren oder Gewerbsprodukten zu befassen, jeden auch nur vorläufigen Anhaltspunkt in sehr vielen Fällen willkommen heißen müssen."

Hier ist es also schon deutlich ausgesprochen, daß man in der „technischen Analyse" auch solche Methoden anwenden dürfe und anwenden müsse, die vor einem rein wissenschaftlichen Forum nicht Stich halten, aber nur als Notbehelf, also nur so lange, als sie nicht durch bessere, auf rationeller Basis ruhende ersetzt sind, und es ist kaum nötig zu sagen, daß das Bestreben aller Beteiligten stets dahin gehen muß, das letztere Ziel zu erreichen, worin ja auch in dem seit Polleys erster Auflage verflossenen halben Jahrhundert sehr viel geleistet worden ist. Aber auch heut und in aller absehbaren Zukunft werden für technische Zwecke doch immer sehr zahlreiche Methoden im Gebrauch sein, die in den Lehrbüchern der wissenschaftlichen chemischen Analyse und

in den Universitäts-Laboratorien keine Stelle finden und auch nicht finden sollen. Die technischen Untersuchungsmethoden haben sich eben, entsprechend der auf allen Gebieten der Wissenschaft unvermeidlichen Spezialisierung, für sich und nach ihrer eigenen Richtung entwickelt und fügen sich meist nicht ein in den Lehrplan, wie er für den analytisch-chemischen Unterricht der Hochschul-Laboratorien durch lange Erfahrung fast überall ziemlich gleichförmig festgestellt worden ist. Dies gilt in noch höherem Grade von der Untersuchung organischer als von derjenigen anorganischer technischer Produkte und Prozesse. Rein empirische Proben sind hierbei häufig ganz unvermeidlich; aber auch viele an sich durchaus wissenschaftlich begründete Methoden werden hier angewendet, die keinen Platz in dem gewöhnlichen Lehrgang der chemischen Analyse finden. Alles das kann nur an den technischen Hochschulen in späteren Semestern als „technische Analyse" berücksichtigt werden.

Besondere Erwähnung muß auch noch das Bedürfnis der Praxis finden, den B e t r i e b der Fabrikationen durch chemische Analyse zu kontrollieren und zu regulieren. Hierbei kommt es in den meisten Fällen ganz und gar nicht auf wissenschaftliche Genauigkeit an; wenn man eine solche überhaupt erreichen könnte, so würde dies für die Betriebskontrolle keinen größeren Wert als eine annähernde Bestimmung haben. Unendlich wichtiger ist es im Gegenteil, das Ergebnis der Kontrollbestimmung so rasch als möglich zu besitzen, damit man den Betrieb danach einrichten könne. In solchen, in der Technik ungemein häufig vorkommenden Fällen sind analytische Methoden, welche zu langsam zum Ziele führen, ganz ausgeschlossen; wenn man auch (was ja praktisch nicht angeht) eine ganze Schar von hoch wissenschaftlich gebildeten Analytikern an die Arbeit stellte, so würden deren Berichte post festum kommen und völlig wertlos sein, während einfache, oft durch einen Empiriker („Titrierjungen") schnell auszuführende Proben dem Betriebsleiter alle wünschenswerte Auskunft geben. Meist ist hier eine große Genauigkeit weder erreichbar noch erforderlich; doch gibt es Fälle, wo auch hier, bei äußerster Schnelligkeit der Ausführung, ein Grad von Genauigkeit eingehalten werden muß und von den ausschließlich damit beschäftigten Empirikern wirklich erreicht wird, der selbst dem in aller Muße im Laboratorium arbeitenden, wissenschaftlich gebildeten Chemiker imponiert. Das kommt z. B. im Eisenhüttenbetrieb vor und die heutzutage in dieser Riesenindustrie erreichte Sicherheit in der Qualität des Produktes ist zum großen Teile auf die Ausbildung von „technischen" Analysen-Methoden zurückzuführen, welche äußerste Schnelligkeit mit staunenswerter Genauigkeit verbinden.

Beim Einkauf der Rohmaterialien und Verkauf der Fabrikate kann man meist dem Chemiker längere (doch kaum je beliebig lange) Zeit zur Analyse gestatten. Auch hier bringt es die Natur des Gegenstandes häufig mit sich, daß man empirische, mehr oder weniger rohe Methoden anwenden muß; aber wo es irgend angeht, wird man für obige Zwecke nach besseren Methoden arbeiten, und oft genug wird

hier von dem Fabrik-Chemiker eine Genauigkeit und Sicherheit der Bestimmungen verlangt die man in rein wissenschaftlichen Laboratorien schon als eine sehr schöne Leistung anerkennen müßte, die der Fabrikchemiker erst durch lange Übung erlangen kann und die so mancher Assistent oder auch Professor nicht ohne weiteres erreicht!

Die technisch-chemischen Untersuchungsmethoden umfassen nach obigen Ausführungen folgende Klassen von Arbeiten:

1. **Untersuchung von Rohmaterialien der Fabrikation,** wobei häufig ganz genaue chemisch-analytische Methoden zur Anwendung kommen, in anderen Fällen aber rohere Proben teils genügen können, teils mangels besserer Methoden genügen müssen und oft auch eine physikalische, mikroskopische oder anderweitige äußerliche Untersuchung anzustellen ist.

2. **Kontrolle des Betriebs** durch chemische Analyse, ebenfalls oft unter Hineinbeziehung nicht eigentlich chemischer Methoden (der spezifischen Gewichte, Druckverhältnisse usw.). Hier kommen meist möglichst schnell ausführbare und mithin oft weniger genaue Methoden zur Anwendung.

3. **Untersuchung der Endprodukte,** die namentlich da, wo eine Garantie dafür geleistet werden muß, zuweilen nach ganz genauen Methoden ausgeführt werden muß, oft aber sich nur mit äußerlich leicht wahrnehmbaren Kennzeichen begnügt.

In allen drei Klassen können ganz verschiedene Arten von Untersuchungen erforderlich sein, nämlich:

a) Qualitative Untersuchung, meist nur auf die Nachweisung irgend einer Verunreinigung gerichtet.

b) Quantitative Bestimmung nur eines Hauptbestandteiles, welcher den Gegenstand einer Garantie beim Ein- und Verkauf oder den leitenden Punkt im Betriebe betrifft.

c) Quantitative Bestimmung von Nebenbestandteilen, wobei auch wieder ganz verschiedene Gesichtspunkte auftreten, nämlich:

- α) Nebenbestandteile, welche als nützlich Gegenstand einer Garantie bilden, wie Kohlenstoffgehalt im Stahl.
- β) Nebenbestandteile, welche als schädliche Verunreinigungen nicht über ein gewisses Maximum hinausgehen sollen, z. B. Phosphor im Stahl, Chloride im Kalisalpeter.
- γ) Nebenbestandteile, deren Bestimmung zur indirekten Ermittelung des Gehaltes an dem Hauptbestandteile dienen soll, wie bei der Untersuchung des Chilisalpeters.

d) Quantitative Bestimmung mehrerer Bestandteile, gewöhnlich als Vereinigung der beiden Klassen b und c, d. h. Bestimmung des Hauptbestandteiles und daneben noch einer oder mehrerer wichtiger Verunreinigungen, z. B. bei der Analyse der schwefelsauren Tonerde die Bestimmung von Tonerde, Eisen und freier Säure, bei der Untersuchung von Eisenerzen Bestimmung des Eisens, Schwefels und Phosphors.

e) Untersuchung gewisser durch das Objekt auszuübender Wirkungen, sei es quantitativ oder auch nur qualitativ, z. B. das Färbevermögen von Farbstoffen, die Zähigkeit von Schmierölen, der Entflammungspunkt von Petroleum.

f) Untersuchung auf gewisse, vom Handel geforderte äußere Eigenschaften: Farbe, Glanz, Dichte, Festigkeit usw.

g) Vollständige chemische Analyse nach allen Richtungen; wird für technische Zwecke nur ganz ausnahmsweise erfordert, kann aber doch, z. B. bei neuen Vorkommen von Erzen u. dergl., in Frage kommen.

Alle diese verschiedenen Klassen von Untersuchungen sind im vorliegenden Werke vertreten und finden sich je nach den Umständen des Falles bei den einzelnen Industrien, nach denen der Stoff verteilt ist. Dabei wird eine allgemeine Kenntnis chemisch-analytischer Operationen und im besonderen der Mineralanalyse und der organischen Elementaranalyse vorausgesetzt, wie sie durch mehrjähriges Studium an einem Hochschul-Laboratorium oder Instituten mit ähnlichen Zielen erworben wird. Immerhin werden aber an den betreffenden Stellen alle die besonderen Apparate und Ausführungsvorschriften beschrieben, wie sie im Einzelfalle zur Erzielung eines für technische Zwecke brauchbaren Resultates erfordert oder nützlich sind, auch da, wo sonst allgemein bekannte Methoden in Anwendung kommen. Natürlich nehmen aber die speziell für die Technik ausgearbeiteten und in den wissenschaftlichen Laboratorien wenig oder gar nicht geübten Methoden den breitesten Raum ein.

Im allgemeinen Teile beschreiben wir nur solche Operationen und Apparate, welche nicht nur für irgend welche ganz spezielle Methoden (bei denen sie ja doch aufgeführt werden müssen), sondern in allgemeiner Weise und für verschiedenartige Zwecke angewendet werden, mit Fortlassung des jedem Chemiker von seiner Lehrzeit her Bekannten und unter Hervorhebung desjenigen, was in technischen Laboratorien zur Erleichterung der Arbeit von Nutzen ist.

Allgemeine Operationen.

I. Die Probenahme.

Schon hier begegnen wir einer Schwierigkeit, die für den rein wissenschaftlichen Analytiker so gut wie gar nicht besteht, und deren Vorhandensein von ihm häufig nicht genügend gewürdigt wird; vielleicht noch häufiger aber ist der nicht wissenschaftlich gebildete Techniker damit gar nicht bekannt, und entstehen dann schwere Irrtümer und große Verluste. Dies bezieht sich natürlich auf die Herstellung einer die Beschaffenheit des zu untersuchenden Materiales wirklich repräsentierenden Durchschnittsprobe. Es kommt z. B. vor, daß ein Unternehmer dem Professor an irgendeiner Lehranstalt ein Stück Mergel aus einem Steinbruch bringt und wissen will, ob sich dieser Mergel zum Brennen auf Zement eignen wird, daß dann wirklich von diesem Stück eine genaue Analyse gemacht und daraus ein Schluß auf die Brauchbarkeit des ganzen Steinbruchmateriales zur Zementfabrikation gezogen wird! Bei einem alten griechischen Schriftsteller wird gespottet über einen Mann, der sein Haus verkaufen wollte und zur Information für etwaige Käufer einen Ziegel als Probe auf den Markt brachte; dies ist zwar drastischer, aber kaum verkehrter als die oben (aus der Erfahrung) angeführte und in recht vielen ähnlichen Fällen auftretende Verkehrtheit.

Selbst da, wo die Sache viel leichter ist oder doch zu sein scheint, wird oft auch von den Nächstbeteiligten die Schwierigkeit der Ziehung einer wirklichen Durchschnittsprobe nicht genügend gewürdigt. Wie leicht wird z. B. bei der Probenahme von Steinkohlen ein erheblicher Fehler begangen, indem ein größeres Stück Schwefelkies mit in das Muster gelangt — oder auch in umgekehrter Richtung! Aber selbst beim Probeziehen von pulverigen Materialien können noch grobe Irrtümer oder auch absichtliche Täuschungen vorkommen, wenn nicht in ganz richtiger Weise verfahren wird.

Weitaus am schwierigsten ist die Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe bei grobstückigem Materiale, erheblich leichter bei feinerem Korn, noch leichter bei pulverigem Materiale, am leichtesten im allgemeinen bei Flüssigkeiten, schwieriger wieder bei Gasen. Besondere Schwierigkeiten treten auf, wo die Berührung mit der Luft

während der Probenziehung und Zerkleinerung des Musters die Beschaffenheit desselben durch Verdunstung, Wasseranziehung, Oxydation usw. verändern kann. Hier sind dann ganz spezielle Vorsichtsmaßregeln nötig, die an den betreffenden Stellen näher angeführt sind.

Es ist unnötig zu sagen, daß die genaueste Analyse wertlos ist, und daß unendliche Irrtümer und Streitigkeiten entstehen müssen, wenn bei der Probenahme gefehlt worden ist; hierauf muß also unbedingt ebensoviel Sorgfalt wie auf die analytische Arbeit im Laboratorium verwendet werden.

Am schwierigsten ist, wie bemerkt, die Probenahme bei stückigem Material und ganz besonders da, wo der wertvolle Bestandteil nur in kleiner Menge und in sehr ungleicher Verteilung darin vorkommt, wie z. B. bei Edelmetallerzen, oder da, wo gewisse, sehr schädliche Verunreinigungen in ebenso ungleicher Verteilung darin enthalten sind. Die hieraus entspringenden Unannehmlichkeiten haben wohl zuerst dahin geführt, daß man erstens für die Probenziehung ganz bestimmte Regeln aufgestellt hat, und daß sich zweitens der Gebrauch eingebürgert hat, in wichtigeren Fällen die Operation der Entnahme der Proben, die Zerkleinerung derselben und die Reduktion auf die dem Chemiker einzuhändigende Substanz kontradiktorisch in Gegenwart von Vertretern beider Parteien oder aber eines von ihnen bestimmten Unparteiischen vorzunehmen. Meist werden mit dem schließlich erhaltenen Durchschnitts-Muster mehrere Flaschen gleichzeitig gefüllt und mit dem Siegel beider Parteien verschlossen.

Die folgenden Vorschriften können natürlich nicht beanspruchen, die schwierige, hier vorliegende Aufgabe in absolut richtiger Weise zu lösen; sie können nur eine Annäherung daran darstellen, tun dies aber wohl in mindestens ebenso guter Weise wie jede andere irgendwo übliche Weise. Im wesentlichen beruhen sie auf den in dem „Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie", 4. Auflage von G. Lunge und E. Berl, S. 281ff. enthaltenen Vorschriften, die unter Mitwirkung einer Anzahl erfahrener Fabrikanten entstanden sind, doch sind sie nicht nur ausführlicher, sondern auch durch anderweitige Erfahrungen ergänzt.

In vielen Fällen, namentlich in den organischen chemischen Industrien, aber auch z. B. bei kaustischer Soda, rauchender Schwefelsäure usw. müssen infolge der eigentümlichen Beschaffenheit der betreffenden Substanzen die Proben in ganz bestimmter, nur für den betreffenden Fall gültiger Art gezogen werden. Hierüber findet sich das Nötige nicht in diesem allgemeinen Teile, sondern bei den einzelnen Abschnitten [1]).

[1]) Über einheitliche Methoden der Probenahme und Probenahme von Kohlen und Erzen: E. Hintz, Zeitschr. f. öffentl. Chem. Nr. 21; 1903. E. Junon, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1544, 1571; 1904. — M. L. Griffin, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 183; 1905. — F. Jandda, Öst. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **52**, 547, 561, 577; 1904. — A. Bement, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 632; 1906.

A. Grobstückige Materialien.

Hierher gehören Kohlen, Erze für den Hüttenbetrieb, Schwefelkies, Braunstein usw., die meist in ganzen Schiffsladungen, Kanalbooten oder Eisenbahnwagen abgehen und ankommen. Die kontradiktorische Probenziehung erfolgt bei Wassertransport in der Regel im Ankunftshafen, bei der Überladung auf Eisenbahnwagen oder, falls die Fabrik oder Hütte das Gut an ihrem eigenen Landungsplatz empfängt, auf diesem bei der Entladung in Rollwagen oder andere Transportgefäße. In anderen Fällen muß man die Probenahme bei der Ankunft des Eisenbahnzuges in der Fabrik vornehmen, ehe oder während das Material ausgeladen wird. In allen diesen Fällen wird die Probenahme zweckmäßig mit dem Verwiegen verbunden. Die Probenziehung aus einem schon ausgeladenen großen Haufen von stückigem Material ist immer eine sehr unsichere Sache und sollte möglichst vermieden werden. Abgesehen von den allgemeinen, auch bei den oben erwähnten Arten der Probenziehung unvermeidlich auftretenden Schwierigkeiten kommen im letzteren Falle noch zwei neue hinzu: erstens die Veränderung des Wassergehaltes durch Verdunstung, Einregnen, Senkung des Wassers nach unten usw., zweitens das Vorrollen der gröberen Stücke, welches die Masse noch ungleichartiger als sonst macht[1]).

Man muß von Materialien der hier in Frage stehenden Art um so größere Proben entnehmen, je größer und ungleichmäßiger die Stücke sind. Vor allem muß darauf gesehen werden, daß das Verhältnis zwischen den stückigen Teilen und dem fast nie fehlenden feineren Pulver in der zunächst zu erhebenden großen Probe so gut wie irgend möglich repräsentiert ist, da häufig eine wesentliche Verschiedenheit in der Qualität zwischen den gröberen und feineren Teilen besteht.

Wenn die Stücke nicht über Billardkugelgröße hinausgehen und einigermaßen gleiche Dimensionen haben, so genügt es, von jeder Fördereinheit[2]) mittels einer etwa 5 kg fassenden Schaufel eine Probe herauszunehmen. Bei gröberem und in jedem Falle bei ungleichmäßigem Korn ist es vorzuziehen, von Zeit zu Zeit eine ganze Fördereinheit, z. B. den zehnten oder zwanzigsten Wiegekübel, auf einen besonderen Raum zu stürzen, wo sich das ganze Durchschnittsmuster ansammelt. Hierbei muß, wie oben bemerkt, möglichst Sorge getragen werden, das Verhältnis zwischen grobem und feinem Material in dem Durchschnittsmuster möglichst richtig wiederzugeben.

In manchen Betrieben werden die Proben schon beim Ausladen auf mechanischem Wege genommen, wobei folgende Anordnung getroffen werden kann: Der mit dem Fördergut beladene Becher-

[1]) Über Theorie der Probenahme körniger Materialien s. Janda (Öst. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **52**, 547 ff.; 1904) und Samter (Chem. Ztg. **32**, 1209, 1224, 1250; 1908).

[2]) So wollen wir die vom Krane gehobenen Förderkübel, Rollwagen oder sonstigen Gefäße nennen, in denen das Material aus dem Schiffsraum oder sonstwie zur Wage oder auf den Lagerplatz transportiert wird.

elevator ist so konstruiert, daß einer seiner Becher mit einem hervorstehenden Stift versehen ist, der eine Klappe im Elevatorgehäuse beim Vorbeilaufen so öffnet, daß der Inhalt des betreffenden Bechers in einen Probekasten fällt, in dem das Durchschnittsmuster sich ansammelt.

Das Durchschnittsmuster wird nun zunächst gröblich, d. h. etwa auf Walnußgröße, zerkleinert. Je nach den Umständen wird man dies durch Handarbeit oder durch eine mechanische Vorrichtung (etwa ein Stachelwalzwerk, einen Kollergang oder einen Steinbrecher) vornehmen, muß aber jedenfalls Sorge tragen, daß alle gröberen Stücke mit zerkleinert werden, auch wenn dies etwas Mühe machen sollte. Das zerkleinerte Gut wird durch mehrmaliges Hin- und Herschaufeln gründlichst durchgemengt, dann in einen flachen Haufen ausgebreitet und aus diesem ein kleineres Muster entnommen. Zu diesem Zwecke schneidet man am besten zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen durch die ganze Masse durch heraus und fügt dazu vier kleinere Posten aus der Mitte der entstehenden Quadranten. Die Gesamtmenge dieses verkleinerten Musters muß mindestens 10—12 kg betragen; bei sehr ungleichartigem Material muß man noch erheblich darüber hinausgehen, und gerade bei dieser Operation muß man die oben geschilderte Vorsicht zur Erzielung eines wirklichen Durchschnittsmusters ganz besonders anwenden. Man wird dann manchmal gezwungen sein, die oben beschriebene Operation zu wiederholen, indem man das erste größere Muster in einen konischen Haufen zusammenschaufelt, wieder flach ausbreitet und nun wieder wie oben zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen und etwas aus den Ecken herausstieht. Ähnliche Probenahme für Erzladung beschreibt C. Bender (Stahl und Eisen **25**, Nr. 5; 1904).

Um die Probenahme leichter und zuverlässiger zu gestalten, sind verschiedene mechanische Probenzieher konstruiert worden. Ausführlicheres darüber findet sich bei Samter (Chem. Ztg. **32**, 1225; 1908). Es sei hier nur der in England viel eingeführte „Rapid Sampler" von P. Clarkson (Sutton, Surrey) in Fig. 1 (a. f. S.) gezeigt.

Das ihm zugrunde liegende Prinzip ist dies: eine große Zahl von Spiralen aus dem durch den Apparat hindurchgehenden Materiale herauszuschneiden, wobei man die Gewichtsverhältnisse beliebig regulieren kann. Man kann diese Maschine für Flüssigkeiten, Pulver, körnige oder stückige Substanzen verwenden. Sie eignet sich auch sehr gut zum gleichmäßigen Verteilen eines Musters auf mehrere Probeflaschen (s. u.). Ausführliche Beschreibung: Journ. Soc. Chem. Ind. **13**, 214; 1894). Für die Bemusterung von Kalirohsalzen hat sich der von Mehns (D.R.P. 162 733) konstruierte Apparat bewährt. Bender (l. c.) beschreibt den Geislerschen Apparat (D.R.P. 100 067 und 100 516) für mechanische Probenahme, der von Krupp-Gruson, Magdeburg gebaut wird (s. Chem.-Ztg. **23**, 1058; 1898). Eine Reihe mechanischer Probezieher amerikanischer Konstruktion sind von Samter (Chem.-Ztg. **23**, 1250; 1908) beschrieben und abgebildet worden.

Das so erhaltene reduzierte Muster wird nun weiter zerkleinert. Man kann sich hierzu auch wieder einer mechanischen Vorrichtung

bedienen, aber nur dann, wenn diese auf vollständigste Reinigung nach jedem Gebrauche eingerichtet ist. Eine Ausführungsform findet sich bei Samter (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **3**, 570; 1908) beschrieben und abgebildet. Meist wird wohl aber hier mit der Hand gearbeitet. Das Nächstliegende ist das Zerstoßen in einem großen Eisenmörser. Dies ist jedoch nicht die beste Methode, denn das völlige Herausbringen des Pulvers aus dem Mörser ist nicht ganz leicht ohne Verlust zu bewerkstelligen. Dadurch wird nicht nur die Gleichförmigkeit des Musters beeinträchtigt, sondern es können auch leicht unbemerkt Teile in dem Mörser zurückbleiben und das nächste Muster verunreinigen. (Vgl. über Zerkleinerungsvorrichtungen den nächsten Abschnitt.)

Mehr zu empfehlen ist daher die Anwendung einer dazu besonders hergestellten flachen Gußeisenplatte von 0,8 bis 1 m im Quadrat mit aufstehendem Rande von 5—10 cm Höhe, der an einer Stelle unterbrochen ist, um das Pulver leichter herabkehren zu können. Diese Platte sollte, um nicht leicht zu zerbrechen, 20—25 mm stark und ganz massiv und horizontal gebettet sein. Das auf höchstens Walnußgröße reduzierte Muster wird auf dieser Platte mittels eines schweren Handhammers weiter zerkleinert, das Probegut von Zeit zu Zeit durch ein Sieb von 3 mm Maschenöffnung geschüttet und das darauf zurückbleibende Grobe immer wieder mit dem Hammer behandelt, bis schließlich alles durch das Sieb gegangen ist. Dabei kann man mit weitgrößerer Sicherheit als in einem Mörser auf völlige Reinlichkeit achten.

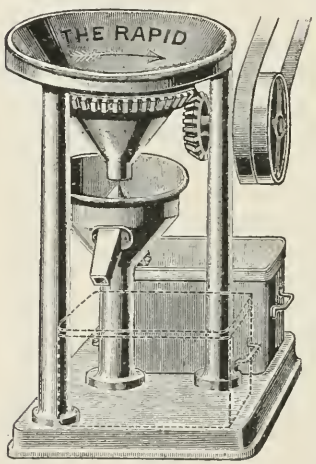


Fig. 1.

Die so erhaltenen 10—12 kg (oder mehr) werden nun wieder flach ausgebreitet und daraus durch gründliches Durchmischen und Ausstechen von sich kreuzenden Streifen usw. ganz wie oben ein nochmals reduziertes Muster von 1—2 kg hergestellt. Dieses wird nochmals durchgemischt und daraus die den Parteien bzw. deren Chemikern zuzustellenden Einzelmuster entnommen, am besten in folgender Weise. Drei, vier oder mehr weithalsige Flaschen (Pulvergläser) von 100—200 ccm Inhalt werden auf einem Bogen Papier ganz dicht nebeneinander aufgestellt; man entnimmt dem reduzierten Muster eine Handvoll und führt die Hand so über die Gläser hinweg, daß etwas von der Substanz in jedes der Gläser fällt. Dies wiederholt man, bis die Gläser ganz gefüllt sind. Die Manipulation mit der Hand ist sicherer als diejenige mittels einer kleinen Schaufel u. dergl., wobei das Gröbere immer vorrollt und zuviel davon in die vorderen Gläser gelangt.

Wenn die Gläser gefüllt sind, werden sie sofort mit gut schließenden Korken verstopft, die man dicht über dem Flaschenhalse abschneidet und gut versiegelt. Dabei wird bei kontradiktorischer Probenahme das Siegel beider Parteien in der Art angebracht, daß man ohne dessen Verletzung den Kork nicht herausziehen kann.

In Amerika werden vielfach Teilschaufeln Fig. 2 (s. Samter, Ztschr. f. chem. App.-Kunde **3**, 570; 1908) verwendet. Die Schaufel besteht aus mehreren rinnenförmig ausgebildeten Zinken. Sie wird auf den Boden oder Tisch gelegt und das zu verjüngende Material wird auf die Schaufel aufgegeben. Hebt man die Teilschaufel auf, so bleibt ein Teil zwischen den Zinken liegen, ein anderer Teil befindet sich in den Rinnen. Einer dieser Teile wird als Probe weiter behandelt, der andere verworfen.

Das Zerkleinern, Durchmischen und Füllen der Flaschen muß so schnell als möglich vorgenommen werden, um zu vermeiden, daß aus feuchter Ware Wasser verdunstet, oder daß umgekehrt Wasser (unter besonderen Umständen auch Sauerstoff oder Kohlensäure) aus der Atmosphäre angezogen wird.

Der Laboratoriumschemiker übernimmt die versiegelten Flaschen, notiert das (natürlich unverletzt vorzufindende) Siegel und die angeklebte Aufschrift, öffnet die Flasche, schüttet deren Inhalt auf Glanzpapier, mischt schnell durch und entnimmt zunächst, wo es auf Bestimmung der Feuchtigkeit ankommt, zu diesem Zwecke ohne weiteres Pulvern ein hinreichend großes Muster, bis zu 100 g. Der Rest wird weiter gepulvert, bis alles durch ein Sieb von 1 mm Maschenöffnung hindurchgegangen ist. Bei weicheren Substanzen kann man hier Porzellanmörser, bei härteren Stahlmörser verwenden. Für Schwefelkiese würden z. B. die ersteren nicht passend sein, weil sie an so harte Substanzen etwas abgeben und das Muster verunreinigen können; umgekehrt ist für Braunstein das feinere Pulvern in Eisengefäßen nicht dienlich, weil dabei etwas metallisches Eisen in die Probe übergehen kann.

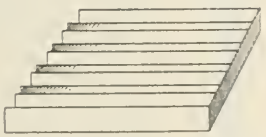


Fig. 2.

Aus dem durch das 1 mm-Sieb Hindurchgegangenen werden schließlich, selbstverständlich immer wieder nach gutem Mischen, einige Gramm entnommen und mittels eines Achatmörsers (in besonderen Fällen kann man auch einen Stahlmörser anwenden) auf den für die Analyse notwendigen Grad der Feinheit gebracht.

Da bei dem letzten Zerkleinern eine Veränderung des Feuchtigkeitsgrades fast ganz unvermeidlich ist, so wird das letzte Muster entweder vor der Analyse im Trockenschrank (eventuell im Exsikkator) getrocknet und dann trocken abgewogen, oder aber die Feuchtigkeit wird in einem Teile davon besonders bestimmt, ein anderer direkt aufgeschlossen u. dgl. und die Resultate auf Trockensubstanz berechnet.

Für die Angabe des Feuchtigkeitsgehaltes im Analysenbericht ist nicht dies, sondern die Bestimmung der Feuchtigkeit in der grob zerkleinerten Substanz (S. 12) zu verwenden.

B. Rohmaterialien im Zustande von Pulver, Grus usw.[1])

Hierzu gehören Erze im Zustande von Schliech, Kochsalz, Kalisalze u. dgl. und viele andere anorganische und organische Rohmaterialien der Technik. Man kann hier meist eine vereinfachte Art der Probenziehung anwenden, etwa in der Art, daß man mittels eines etwa ½ kg fassenden Schöpflöffels aus jeder „Fördereinheit" eine Probe entnimmt, bei Eisenbahnwagen mehrere Proben von verschiedenen Stellen (vorn, mitten, hinten). Die Einzelproben werden alle in ein Faß gegeben und bedeckt gehalten. Nach Beendigung der Abnahme stürzt man den Inhalt des Fasses auf einer ebenen reinen und harten Fläche aus, breitet ihn flach aus, schaufelt die Masse zu einem kleinen Haufen im Mittelpunkt zusammen, indem man ganz regelmäßig ringsherum geht, breitet diesen Haufen von neuem flach aus und entnimmt eine Probe von etwa einem Viertel der Masse, indem man (wie S. 11) zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen mit der Schaufel heraushebt und etwas aus der Mitte der übrigbleibenden Quadranten hinzufügt. Mit dieser Masse verfährt man von neuem in derselben Weise, so daß man auf eine Menge von nicht über 2 kg kommt die man nach gutem Durchmischen in der S. 12 beschriebenen Weise auf die den Analytikern zu überweisenden Probegläser verteilt.

Bei in Kisten, Fässern, Säcken u. dgl. ankommenden Rohmaterialien kann man meist in der unter C. zu beschreibenden Weise verfahren; in der Tat sind ja außerordentlich häufig die Endprodukte der einen Industrie die Ausgangsprodukte für eine andere.

C. Chemische Produkte in pulverförmigem Zustande.

Wenn diese lose verladen sind, also in Schiffsgefäßen, Eisenbahnwagen oder Karren, so zieht man die Probe wie bei B.; doch wird auch hier besser der Probestecher (a. f. S.) zu Hilfe genommen, der noch mehr zur Anwendung kommt, wenn man Proben aus Lagerräumen oder aus Fässern oder Säcken entnehmen muß. Bei den letzteren wird es häufig vorgezogen, jedes fünfte, zehnte oder zwanzigste Faß (oder Sack), entsprechend der Größe der Sendung und der Wahrscheinlichkeit einer ungleichmäßigen Beschaffenheit zu öffnen und eine Probe mittels des Schöpflöffels herauszunehmen; doch muß man darauf achten, daß die äußeren und oberflächlichen Teile infolge der Einwirkung der Luft (oder auch durch betrügerische Manipulation!) eine von der des Inneren mehr oder weniger abweichende Beschaffenheit haben können. Selbst

[1]) Über einen Probezieher für körniges und pulverförmiges Gut nach Kandler (D.R.P. 158 355) wird in Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 749; 1905 berichtet, über einen automatischen Probenehmer und Mischapparat für Laboratoriumszwecke, s. Binder (Zeitschr. f. anal. Chem. **48**, 32; 1909).

nach Öffnen der Fässer u. dgl. ist deshalb die Anwendung des Probestechers immer sicherer.

Die gewöhnliche Form desselben ist in Fig. 3 gezeigt. Es ist ein langer, innen hohler und an einer Seite durch eine Längsspalte offener Bohrer aus starkem Eisenblech, welcher oben mit einem Handgriff versehen ist und unten in eine scharfe Spitze ausgeschmiedet ist.

Die Anwendung des Probestechers ermöglicht es, daß man durch die ganze Schicht der Substanz hindurch aus jeder Höhenlage eine Probe nehmen kann. Nimmt man die Probe von Säcken oder Fässern, so sticht man nur einmal in den betreffenden Sack oder das betreffende Faß. Hat man dagegen von einem im Magazine usw. lagernden großen Haufen eine Probe zu nehmen so muß man natürlich den Probestecher an verschiedenen Stellen (je nach der Größe des Haufens etwa 6—12 mal) einsenken.

Fig. 3.

Man übersehe nicht, das Instrument beim Einsenken in die Haufen oder Fässer usw. um seine Achse zu drehen.

In dieser gewöhnlichen Form hat nach Böckmann der Probestecher verschiedene Mängel. Will man beispielsweise mit ihm Zuckerproben entnehmen, so mag diese Stecherkonstruktion zwar für gewöhnliches erstes Produkt und selbst auch für gut abgeschleuderte Nachprodukte vollauf genügen, dagegen dürften feuchte, sirupöse Rohzucker, mit diesem Stecher bemustert, oft kein verläßliches Durchschnittsmuster geben, da gerade am untersten Teile des Stechers die Zuckersäule beim Herausziehen desselben reißen wird. Nun aber kann dies gerade, je nachdem der Sack aufgestellt wird oder liegt, der feuchteste sirupreichste oder aber auch der bestabgezogene Teil des Sackinhaltes sein. Bei der Probenahme von Sand- und Kristallzucker aber wird oft gar kein Zucker im Stecher bleiben.

Zur Vermeidung dieser Übelstände hat Gawalowski (Öst. Zeitschr. f. Zuckerind. 1888, Heft V) einen Probestecher konstruiert, den Böckmann aus längerem eigenen Gebrauche bestens empfehlen konnte.

Dieser Probestecher (Fig. 4 a. f. S.) besteht aus einer Metallrinne *A*, welche bei *B* eine Metallführung passend eingelötet hat, in welcher ein stählerner, vierkantiger oder dreikantiger Stab gleitet, der oben in eine Handhabe (*C*) endigt. Die Klappe am unteren Teile der Stechrinne ist mittels eines Gelenkbandes (Scharniers) derart beweglich, daß sie bei Stellung II dem Zucker usw. den Eintritt von unten nach oben in *A* gestattet, dagegen bei Stellung III das Herausfallen des gestochenen Zuckermusters aus *A* verhindert. Schiebt man den Stecher in die Zuckermasse usw., so gleitet der Stab *C* derart nach abwärts, daß durch diesen die Klappe in der Lage II fixiert wird. Zieht man sodann den Stecher heraus, so desarretiert der Stab *C* die Klappe und diese schließt sich infolge des daran außen befindlichen Ansatzes, auf welchen die Zuckermasse usw. des Sackes drückt. Der Gawalowskische

Stecher funktioniert automatisch und man kann demnach schnell und sicher, nur mit einem Handgriff, Proben aus den Kolli entnehmen. Derartige, aus Kupfer oder auch aus beliebigem anderen passenden Metall elegant hergestellte Stecher sind samt zugehörigem Futteral von Franz Indra, Brünn, zu beziehen.

Empfohlen wird auch der Probestecher von Angerstein (D. R. P. 26 680): ein röhrenförmiges, im unteren Teile halb geöffnetes und ganz unten in eine Spitze auslaufendes Instrument, mittels dessen man Muster aus dem Inneren des Gefäßes ohne Beimischung der oberen veränderten Schichten ziehen kann. Ähnlich ist ein von Samter (Chem.-Ztg. 32, 1275; 1908) beschriebener Probezieher.

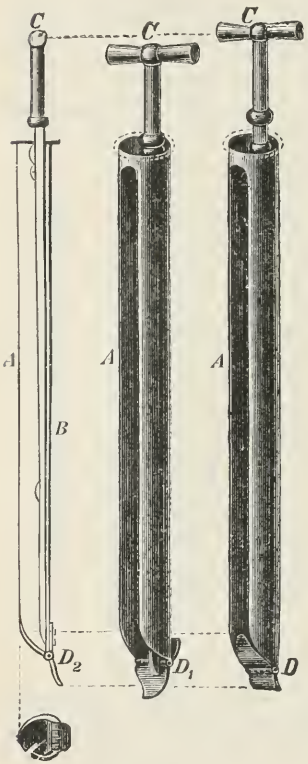


Fig. 4.

Wie man auch die Einzelproben entnommen haben möge, so muß man sie zunächst in eine Kiste, bei irgend veränderlichen Substanzen in ein großes, dazwischen hinein immer wieder zu verstöpselndes Pulverglas schütten, bis man alles zusammen hat. Dann schüttet man den ganzen Inhalt des Gefäßes auf einen großen Papierbogen, mischt gründlich durch, zerdrückt etwa vorhandene Klumpen mit einem Spatel, nimmt, wenn die Masse zu groß ist, in der S. 12 beschriebenen Weise eine kleinere Durchschnittsprobe und füllt damit die bereitstehenden Analysenflaschen, wie S. 12 angegeben. Auch für das Verkorken und Versiegeln gelten dieselben Regeln.

Bei Chlorkalk, Pottasche und anderen, an der Luft schnell veränderlichen Substanzen muß man das die Einzelproben aufnehmende Pulverglas gut verschlossen halten und nur immer im Augenblicke der Zugabe einer neuen Portion öffnen. Das Mischen und Verteilen auf die Analysenflaschen muß so schnell wie möglich vorgenommen werden.

D. Flüssigkeiten.

Bei dünnflüssigen Flüssigkeiten ist die Probenahme eine sehr leichte Aufgabe; bei dickflüssigen kann sie schon schwieriger sein, und recht schwierig ist sie bei zähen, sirupartigen oder noch dickeren Substanzen und bei breiförmigen Gemischen. Oft genug kommt es auch bei eigentlichen Flüssigkeiten vor, daß deren Zusammensetzung in größeren Behältern bei den verschiedenen Horizontalschichten sehr abweicht.

Wo man z. B. schon infolge des Schüttelns beim Transport oder noch aus anderen Umständen annehmen darf, daß der Inhalt jedes einzelnen Gefäßes ein gleichförmiger ist, wird man aus dem fünften, zehnten oder zwanzigsten Fasse oder Korbflasche u. dgl. je eine kleine Probe mittels eines Hebers oder in sonst beliebiger Weise heraus nehmen und durch Zusammengießen und Schütteln ein Durchschnittsmuster herstellen. Sehr einfach ist die Probenahme beim Entleeren kleinerer Transportgefäße in einen größeren Behälter; man braucht dann nur ein offenes Fläschchen unter den Faßspund oder Hahn oder die Öffnung der Korbflasche zu halten, am besten mittels eines Drahtes (Fig. 5).

Im Falle großer Behälter, bei denen die verschiedenen Schichten abweichende Qualität haben können, senkt man ein oben und unten verengertes Glasrohr von passender Länge, also eine Pipette, langsam in die Flüssigkeit ein, so daß man davon einen Durchschnitt über die ganze Tiefe des Gefäßes bekommt. In manchen Fällen wird man hierzu ein mit einer Art von Ventil versehenes Eisenrohr verwenden können.

Hat man (nach Böckmann) aus einer sehr großen Menge Flüssigkeit die Probe zu nehmen (z. B. aus einem 10—15 000 Kilo fassenden Zisternenwaggon oder aus einem 100—200000 Kilo fassenden großen Sammelreservoir), so muß man die Probenahme mit der Glaspipette resp. mit einem langem eisernen, unten mit einer Klappe versehenen Rohr mehreremal wiederholen.

Fig. 5.

Gawalowski (Öst. Chem. u. Techn. Zeitschr. **6**, 197; 1888) hat auch für flüssige und halbflüssige Substanzen einen zweckmäßigen Probestecher konstruiert. Dieser besteht aus zwei ineinander liegenden eisernen, unten geschlossenen Zylindern, die je mit einem ziemlich breiten Längsschlitz versehen sind und durch einen Bajonettverschluß in einer solchen Verbindung miteinander stehen, daß man durch eine einfache Drehung die beiden Längsschlitze zur Koinzidenz bringen oder umgekehrt einen nach außen hermetisch abgeschlossenen Hohlzylinder aus ihnen bilden kann. Das Instrument, welches lang genug ist, um sämtliche Schichten eines großen Fasses durchdringen zu können, und oben mit einem Griff versehen ist, wird geschlossen eingeführt und dann in der Flüssigkeit geöffnet, wobei gleichmäßig aus allen Höhenschichten Flüssigkeit eindringt. Nun schließt man den Zylinder, zieht ihn heraus und entleert ihn zunächst in ein flaches Gefäß.

Für die Probenahme der flüssigen Zwischenprodukte des Betriebes sind an den betreffenden Apparaten Hähne oder Ventile angebracht, durch die man beliebig oft Proben holen kann. Will man jedoch eine Durchschnittsprobe haben, welche aus einer Summe fortwährend ohne Unterlaß genommener Einzelproben besteht, so wendet man die sogen. Tropfflaschen an. Es sind dies große, zirka 50 Liter

haltende Korbflaschen, in welche die betr. Flüssigkeit ununterbrochen tropfenweise einfließt. Den Zufluß reguliert man mittels eines Ventiles, und das tropfenweise Zufließen wird dadurch bewerkstelligt, daß man mittels Kautschukschlauchverbindung ein Glasrohr einschaltet, welches an seinem oberen Ende innen einen schmalen Kautschukring trägt, in welchem ein kleines zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt.

Gute Durchschnittsproben von Abflußwässern u. dgl. erhält man durch Anwendung eines in der betreffenden Flüssigkeit sich drehenden Wasserrades, welches ununterbrochen kleine Proben der Flüssigkeit einem Reservoir, welchem die Durchschnittsprobe entnommen wird, zuführt.

Erwähnt sei hier noch, daß man stark konzentrierte Flüssigkeiten, bei welchen etwaige Fehler beim Abmessen schon sehr ins Gewicht fallen, oft nicht direkt zu der Analyse verwendet, sondern daß man sie zuerst auf ein gewisses Volumen verdünnt (z. B. 1, 10 oder 20 ccm zu 100, 200, 500 oder 1000 ccm) und von dieser verdünnten Flüssigkeit einen aliquoten Teil nimmt.

Einfacher ist es aber in vielen Fällen, die konzentrierte Flüssigkeit mittels einer genauen Pipette, z. B. einer in $^1/_{100}$ ccm eingeteilten 1 ccm-Pipette, abzumessen.

H. Mittler und L. Neustadtl (Chem.-Ztg. **29**, 1186; 1905) beschreiben einen Apparat zur Entnahme von Proben aus Reservoiren und Vorlagen, der im wesentlichen aus einem mit Klappenventil schließbaren Glasrohr besteht. Beim Hinuntersenken des Apparats öffnet sich das Klappenventil, schließt sich aber beim Stillstand, so daß beim Hinaufziehen der Apparat mit Inhalt an die Oberfläche gebracht wird. J. Freundlich (Chem.-Ztg. **32**, 64; 1908) gibt einen Probenehmer für unter Vakuum stehende heiße Flüssigkeiten an, die mit der Luft nicht in Berührung kommen dürfen.

E. Gase.

Die Probenahme von Gasen, welche entweder Endprodukte (z. B. Leuchtgas) oder Betriebsprodukte sein können (letzteres ist der weitaus vorwiegende Fall), wird in dem Abschnitte: „Technische Gasanalyse" und bei den einzelnen in Frage kommenden Industrien beschrieben werden.

Das Sammeln, Auswechseln und Aufbewahren der Proben[1]).

In Fabriken mit kontinuierlichem Betriebe hat man sich für jedes im Laboratorium unter analytischer Kontrolle stehende Betriebsprodukt am besten drei Flaschen zu halten, wovon eine für die Nachtschicht und zwei für die Tagschicht bestimmt sind.

[1]) Nach Böckmann.

Das Sammeln der Proben in der Fabrik erfolgt gewöhnlich durch einen hierfür besonders angestellten Arbeiter, welcher in der Regel außerdem noch andere Funktionen zu verrichten hat. Dieser Arbeiter holt morgens nach 6 Uhr in den Fabrikräumen die an den verschiedenen Plätzen zerstreuten Nachtprobeflaschen, resp. er hat auch dieselben zu füllen, wenn dies nicht schon geschehen ist. Sämtliche Flaschen werden in den hölzernen „Probekasten" gestellt, welcher eine große Anzahl einzelner Fächer enthält, und in das Laboratorium getragen. Nehmen wir an, es sei am 6. Dezember morgens 7 Uhr. Die Laboratoriumsjungen beginnen nun die soeben gebrachten Nachtproben vom 5. auf den 6. Dezember sowie die am 5. Dezember abends vor 6 Uhr gebrachten Tagproben des 5. Dezember zu untersuchen. Abends holt der Probesammler wieder die morgens gebrachten Nachtproben und die vor 24 Stunden gebrachten Tagproben, während er gleichzeitig die Tagproben vom 6. Dezember bringt.

Diese Proben werden zweckmäßig auf einem mehrere Fächer enthaltenden Flaschengestell aufbewahrt. Es werden also über Nacht nur die abends gebrachten Tagproben, des folgenden Tages dagegen außerdem noch die morgens gebrachten Nachtproben auf dem Flaschengestelle stehen.

Die hier geschilderte Art der Probenahme hat den Übelstand, daß man die Zahlen für die Tagesproben meistens erst volle 24 Stunden später erhält, wodurch in vielen Fällen ein rechtzeitiges korrigierendes Eingreifen in den Betrieb unmöglich gemacht wird. Man kann deshalb die Einteilung auch so machen, daß man die Tagesproben nur von 6 Uhr morgens bis etwa 2 Uhr nachmittags und die Nachtproben von da ab bis den andern Morgen 6 Uhr nehmen läßt. Man erhält dann mittags die Resultate der letzten Nacht und abends die Zahlen desselben Tages. Freilich hat auch diese Art der Probenahme ihre Schattenseite, indem beinahe die Hälfte des Tages zur Nacht gerechnet wird, und man deshalb die nachmittags im Betriebe vorfallenden Unregelmäßigkeiten weniger leicht kontrollieren und auf ihre Urheber zurückführen kann.

Diese Schichtproben sind demnach Eintagsfliegen. Ihre Existenz hört nach 12 resp. 24 Stunden auf. Anders dagegen verhält es sich mit den Proben, welche die Untersuchung der Rohmaterialien und der Endprodukte betreffen. Diese werden meist mit Sorgfalt einen oder einige Monate (nicht selten versiegelt) aufbewahrt, damit die Fabrik auf Grund dieser Proben ihre Rechte als Käufer oder Verkäufer geltend machen kann. Tag der Probenahme, Name des Verkäufers resp. Käufers, gefundener Prozentgehalt des oder der maßgebenden Bestandteile, Gewicht und Art der Verpackung (Säcke, Fässer) und Nummer werden auf den Etiketten sowie in ein besonderes Büchlein aufgeschrieben.

II. Allgemeine Operationen im Laboratorium[1]).

A. Zerkleinern der Substanz.

Hierüber ist, soweit es bei der Reduktion eines großen Durchschnittsmusters auf ein kleineres in Frage kommt, schon gesprochen worden. Die Zerkleinerung wird je nach den Umständen des Falles in sehr verschiedener Weise ausgeführt und bis zu sehr verschiedenem Grade fortgesetzt.

Zum groben Pulverisieren von harten Körpern (Erzen und diesen darin analogen Substanzen) eignen sich da, wo die Berührung mit Eisen nicht schädlich ist, Eisenmörser mit Stößel, die von 1 bis 20 l und darüber fassen.

Eine gute Mörservorrichtung zeigt Fig. 6. Statt der Keule ist hier ein, in einem am Boden angegossenen Zapfen geführter, schwerer, fast kugelförmiger Körper vorhanden, der durch eine Kurbel im Kreise herumgeführt wird und leicht herausgehoben werden kann.

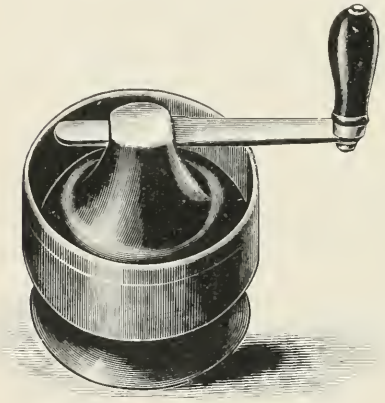


Fig. 6.

Bei fein stäubenden Körpern wird der doppelte Übelstand der Belästigung des Operierenden und des Substanzverlustes dadurch vermieden, daß man um den Rand des Mörsers eine Art Sack bindet, der sich oben verengert und dort um das Pistill festgebunden ist. Bei gesundheitsschädlichen Substanzen ist diese Vorsicht besonders anzuempfehlen.

Es ist fast immer nötig, die im Mörser befindliche Masse von Zeit zu Zeit durch ein Sieb zu treiben und den groben Rückstand für sich zu pulvern.

Für sehr harte Erze u. dgl. kann man mit großem Vorteil eine den mechanischen Steinbrechern (Quetschwerken) nachgeahmte Vorrichtung benutzen, die in Fig. 7 mit zurückgeschlagenem Deckel gezeigt ist. Wenn es sich nur um kleine Mengen handelt, benutzt man den bekannten Stahlmörser der Laboratorien, der für Fälle, wo ein Stäuben vermieden werden soll, oben mit einer aufgeschraubten Messingkappe versehen wird. Eine Kombination eines Steinbrechers mit einer Quetschwalze beschreibt Samter (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **3**, 569; 1908).

Mangels eines Stahlmörsers kann man sich oft in folgender Weise helfen. Man wickelt die Stückchen der Substanz in zähes, nicht leicht

[1]) Sehr beherzigenswerte Bemerkungen über die nicht-chemische Seite der Einrichtung von analytischen Fabriklaboratorien macht H. Benedikt in Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 78; 1902.

faserndes Papier ein und bearbeitet dieses Paket mit einem schweren Hammer auf einer harten Unterlage. Dabei geht allerdings ein wenig der Substanz verloren, die sich in das Papier so hineinschlägt, daß man sie nicht gut ohne Mitnahme von Fasern herauslösen kann.

Weniger harte Substanzen pulverisiert man meist in Mörsern oder Reibschalen aus Porzellan oder Steingut, die an härtere Körper etwas von ihrer Masse abgeben würden. Auch kaffeemühlenartige Apparate werden aus diesem Material angefertigt, ebenso wie aus Eisen.

In größeren Fabriken, wo häufig ein und dieselbe Art von Substanz gepulvert werden muß, wendet man mechanische Zerkleinerungsapparate an, wie kleine Kugelmühlen, glatte, geriffelte oder Stachel-Walzwerke, Apparate von Kaffeemühlen-Form, kleine Kollergänge u. dgl.

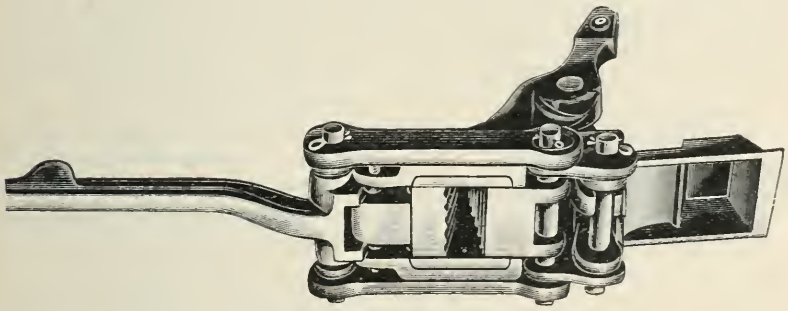


Fig. 7.

Für die Zerkleinerung von zähen Substanzen und für solche von ganz unregelmäßiger Form müssen häufig besondere Apparate angewendet werden, die bei den betreffenden Kapiteln beschrieben sind. Hier können Zerschneideapparate nach dem Prinzip der Häckselmaschinen, Kaffeemühlen, Stachelwalzen usf. passend sein.

Für alle Zerkleinerungsapparate ohne Ausnahme gilt die Regel, daß sie in allen ihren Teilen für eine gründliche Reinigung zugänglich sein sollen und eine solche auch wirklich regelmäßig erfahren.

Das feine Pulverisieren für die Analyse selbst wird je nach der Beschaffenheit der Substanz in Mörsern von Achat, Porzellan oder Stahl vorgenommen, wie aus der allgemeinen Analyse bekannt, und wird in der Regel mit Beuteln durch Seidengaze (Müllergaze) verbunden.

B. Abwägen.

In keinem Laboratorium darf natürlich eine richtige Analysenwage fehlen, mit der man in frisch justiertem Zustande bis auf 0,1 mg ablesen kann. (Über die noch feineren Probierwagen für Edelmetalle wird an passendem Orte berichtet werden.) Über die Prinzipien des

Wägens, die Justierung der Gewichte usw. vgl. Treadwell, Quant. Anal., 4. Aufl., Wien 1907, S. 6[1]). Daneben hat man natürlich gröbere und feinere Wagen für größere Substanzmengen, namentlich die sog. Tarierwagen, die meist ohne Glaskasten angewendet werden. Für viele Fälle ist eine (schon mit Glaskasten versehene) Mittelqualität von Wage sehr bequem, die noch 1 mg abzulesen gestattet und namentlich dazu dient, etwas größere Mengen von Substanz abzuwägen, die man dann zu einem bestimmten Volum auflöst, von dem man einen aliquoten Teil für die Analyse aushernimmt.

Für Zwecke, bei denen eine noch geringere Genauigkeit ausreicht, sind sehr bequem die bekannten Handwagen der Apotheker mit Hornschalen, die an Seidenschnüren hängen, und in denen die Substanz direkt in der Schale abgewogen wird. Eine ungemein handliche Form dieser Wagen zeigt Fig. 8. Hier ist der eine Wagebalken in 100 Teile abgeteilt, und ein Gleitgewicht gestattet ohne weiteres, Hundertstel von Gramm bis zu einem ganzen Gramm abzuwägen, während für größere Mengen noch gewöhnliche Gewichte in die dazu gehörige Schale gelegt werden.

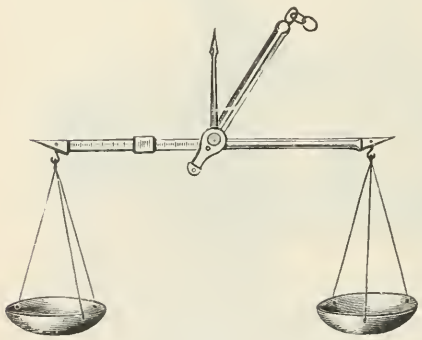


Fig. 8.

Solche Handwagen werden meist nur für Belastungen bis auf ca. 30 g und eine Genauigkeit von 10 mg angewendet; doch gibt es auch solche für 100 g und darüber.

Beim Gebrauche dieser Handwagen faßt man sie oben an der Handhabe und hält sie so, daß die Seidenschnüre straff angezogen sind, und die Schalen der Wage eben noch auf der Tischplatte ruhen. Indem man nun die Wage langsam etwas in die Höhe hebt, erkennt man leicht, ob sie im Gleichgewicht ist. Im anderen Falle stellt man dies durch kleine Papierstücke, Schrote, Tariergranaten u. dgl. m. her. Die abzuwägende Substanz bringt man stets unmittelbar auf die Schale. Erlaubt dies die physikalische Beschaffenheit der Substanz nicht, so muß man sie auf einer einfachen chemischen Tarierwage abwiegen. Zum Abwägen in Bechergläsern, Uhrgläsern usw. eignen sich die Handwagen nicht gut. Ihr Vorteil liegt gerade in der außerordentlich raschen direkten Abwägung trockener Substanzen, welche sie ermöglichen.

Zum Eichen der Literkolben und für viele andere Zwecke sollte man eine Tarierwage besitzen, die man bis 2 kg belasten kann, und die dabei noch für 50 mg einen Ausschlag gibt. Auf dieser können sogar für

[1]) Über Neuerungen im Präzisionswagenbau für die chemische Industrie berichtet Arndt (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 1, 14, 38; 1906).

manche analytische Zwecke Wägungen vorgenommen werden, z. B. für Feuchtigkeitsermittelung von Kohlen, Koks, Salz usw., wobei man 100 g und mehr abwägt.

Einerlei, welche Wage man benutzt, so ist ein möglichst rasches Abwägen stets anzustreben. Denn wie sollten die im Fabriklaboratorium nötigen zahlreichen täglichen Analysen gemacht werden, wenn man für jede Abwägung 5 oder 10 Minuten brauchte? Man hat deshalb mancherlei einfache Kunstgriffe. Wägt man auf der feinen chemischen Wage ab, so bedient man sich möglichst nur solcher Tiegel, Uhrgläser, Bechergläser usw., deren Gewicht man bis auf etwa 1—2 mg im voraus kennt. Man schreibt dieses Gewicht ein für allemal mit dem Diamanten auf das betr. Glasgefäß, oder man bezeichnet die Gefäße mit fortlaufenden Nummern und vermerkt die den einzelnen Nummern entsprechenden Gewichte in dem Analysenbuch oder auf einer neben der Wage liegenden Tafel. Oft kennt man auch das Gewicht von häufig benutzten Gefäßen (z. B. von Platintiegeln oder den am meisten benutzten Uhr- oder Bechergläsern) auswendig. In den meisten Fällen also wird es sich um keine eigentliche Wägung, sondern nur um eine Korrektion des Gewichtes innerhalb der Grenzen weniger Milligramme handeln.

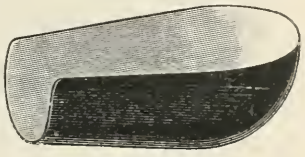


Fig. 9.

Sehr bequem ist es, wenn sehr häufig in einem und demselben Gefäße abgewogen werden muß, sich dafür aus Kupfer-, Nickel-, Aluminiumblech u. dgl. eine Tara zurechtzuschneiden, die einfach auf die andere Wagschale gelegt wird. Selbstverständlich muß diese Tara öfters verifiziert werden. Sogar für Platintiegel bei Gewichtsanalysen kann man dieses sehr zeitersparende Verfahren bei gehöriger Umsicht anwenden.

Wenn man nicht in der Hornwagschale selbst abwägt, so benutzt man für veränderliche Substanzen verstöpselte Wägegläschen, am besten solche, die auf der Wagschale stehen können[1]), sonst aber kleine Bechergläschen, Uhrgläser u. dgl. Sehr bequem sind die aus Glas, Aluminiumblech u. dgl. angefertigten Wägeschalen (Fig. 9), aus denen man die Substanz leicht ausschütten kann. Oft genügt Glanzpapier. In allen Fällen liegt auf der anderen Wagschale schon die betreffende Tara, die man nur verifiziert.

Ferner ist es in Fabriklaboratorien außerordentlich bequem, die sehr häufig vorkommenden Gewichtsmengen durch ein einziges Gewicht zu repräsentieren, das man sich aus Aluminium- oder Nickelblech u. dgl. herstellt und durch Abfeilen justiert. Um z. B. bei Chlorkalkanalysen nach der später zu gebenden Vorschrift ohne Umrechnung an der Bürette gleich Prozente von bleichendem Chlor ablesen zu können,

[1]) Solche mit übergreifender Kappe nach Guttmann (Chem. Ztg. 30, 25; 1904) sind recht praktisch.

muß man stets 7,092 g Chlorkalk abwägen und wird sich dafür ein Stück Blech von genau diesem Gewichte, mit deutlicher Bezeichnung desselben, herstellen, das gleich im Wagenkasten liegen bleibt.

Dr. R. Hase in Hannover hat eine analytische Wage konstruiert, welche mittels eines Hebelsystems das richtige Gewicht gleich bis auf Dezigramm oder selbst Zentigramm genau angibt, so daß man dann meist nur noch mittels des Reiters genau auszuwägen braucht und mithin ungemein schnell arbeiten kann. Namentlich zeigt sich dies beim Auswägen bestimmter Substanzmengen mittels des Wägeschiffchens, was ohne Arretierung geschieht, bis der Zeiger auf der Skala die gewünschte Gewichtsmenge anzeigt (Zeitschr. angew. Chemie **11**, 736; 1898).

Bei dem Abwägen selbst bedient man sich der bekannten kleinen Hornlöffel (oder auch der Löffel aus Porzellan oder Glas). Man merkt sich, ob man ungefähr 2, 3, 4 Löffel usw. nötig hat, um das bestimmte Gewicht zu erreichen. Die tägliche Übung tut hierbei außerordentlich viel und läßt das richtige Gewicht oft auf das erste Mal bis auf wenige Milligramme treffen. Das Abwägen von genau 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 g usw. hat den Vorteil der leichten Umrechnung der Analysenresultate auf Prozente, so daß diese Methode von Böckmann sehr empfohlen wird.

Um die abgewogene Substanz von dem Uhrglas, Becherglas usw. in das Zersetzungsgefäß vollständig überzuführen, bedient man sich eines feinen Haarpinsels, dessen Stiel etwa die Größe eines Federhalters hat. Man bringt die Hauptmenge der Substanz durch Klopfen mit dem Pinsel, die letzten Reste durch Auswischen des Glases in das Zersetzungsgefäß.

Wo der Wassergehalt durch Trocknen im Exsikkator bestimmt werden soll, wägt man gleich in derselben offenen Schale ab, die in den Trockenschrank usw. kommen und dann wieder zurückgewogen werden soll. Tiefere Gefäße, wie Bechergläser, sind hier nicht am Platze, weil die Verdunstung des Wassers darin nicht genügend durch Luftwechsel befördert wird. Auch wo man zu glühen hat, kann man die Substanz in der zu benutzenden Platin- oder Nickelschale direkt abwägen, bei geringerem Erfordernis an Genauigkeit sogar in blanken Eisenschälchen.

Genaues Wägen. Eine Korrektion für die Wägung in der Luft ist nach den Ausführungen von Jul. Wagner (Maßanal. Studien, S. 37) weder für das abweichende spez. Gewicht verschiedener Titersubstanzen noch für die Verschiedenheit der Ein- und Auswage mit Messing- bzw. Platingewichten erforderlich, da die Fehler unmerklich klein sind.

Für sehr genaue Analysen wird man nach Göckel (Zeitschr. f. Chem. App.-Kunde **1**, 76; 1906) mit richtig justierten Bergkristallgewichten wägen, wodurch für die meisten Wägungen die Angaben direkt auf den luftleeren Raum reduziert werden.

Eine für viele Fälle in technischen Laboratorien gebräuchliche und sehr empfehlenswerte Art des Abwägens ist die, daß man die dem

gesuchten Bestandteile entsprechende Menge (oder unter Umständen ein Mehrfaches desselben) abwägt, was dann gestattet, aus den verbrauchten ccm der Titerflüssigkeit, bei gasvolumetrischen Analysen aus der entwickelten Gasmenge, den gesuchten Prozentgehalt ohne jede Rechnung oder mittels einer einfachen, im Kopfe vorzunehmenden Multiplikation oder Division abzulesen. Wir werden im folgenden viele Beispiele hiervon finden, und sei hier nur je eines davon angeführt. Im Chlorkalk wird das „bleichende Chlor" gesucht, und die Penotsche Arsenlösung entspricht hiervon 0,1 Gramm-Molekel, also 3,546 g im Liter oder 0,003546 g pro ccm. Folglich löse ich 20 × 0,3546 g = 7,092 g Chlorkalk zu einem Liter, nehme hiervon 50 ccm = 0,3546 g und titriere dies aus; dann zeigt jedes ccm der Arsenlösung 1 Prozent bleichendes Chlor. Will ich in einem Kalkstein das Calciumcarbonat auf gasvolumetrischem Wege bestimmen, so überlege ich, daß 1 ccm CO_2 (auf 0^0 und 760 mm reduziert) = 1,9766 mg CO_2 = 4,4968 mg $CaCO_3$. Wäge ich also 0,2248 g des Kalksteins ab, so entspricht jedes ccm des gefundenen Kohlendioxyds immer 2 Prozent $CaCO_3$.

C. Auflösen, Aufschließen, Abdampfen.

In vielen Fällen kann man die Substanz gleich in dem Gefäße abwägen, in dem sie aufgelöst oder aufgeschlossen werden soll. Dies erspart Zeit und verhütet die Möglichkeit eines Substanzverlustes bei der Überführung vom Wägegefäß in das Auflösungs- oder Aufschließungsgefäß. Aber noch wichtiger ist es, das letztere so zu wählen, daß es seinem Zwecke vollkommen entspricht, auch wenn dies die Benutzung als Wägegefäß verhindert.

Diese Gefäße sind fast immer darauf einzurichten, daß man sie erwärmen kann. Wo weiter nichts als dies zu beachten ist, genügen Bechergläser, Porzellanschalen u. dgl. Wo aber bei der Operation ein Spritzen eintreten kann, muß einem dadurch entstehenden Verluste vorgebeugt werden. Man verlasse sich nicht darauf, daß ein solcher bei Anwendung recht großer Schalen oder Bechergläser nicht eintreten werde; darüber kann man sich sehr täuschen, und zudem verursacht die Anwendung so großer Gefäße andere Unbequemlichkeiten und Ungenauigkeiten. Man nehme also solche Operationen nur in engeren Bechergläsern oder in Erlenmeyer-Kolben vor, die man dabei bedeckt. Hierzu eignen sich gewöhnliche Uhrgläser nicht, weil diese bei stärkerer Dampfentwickelung leicht an einer Seite emporgehoben werden, und Flüssigkeit dort herausgeworfen werden kann. Man nehme also in der Mitte durchbohrte Uhrgläser oder, was sehr zweckmäßig ist, Trichter mit abgesprengtem Halse (Fig. 10), die man nach der Operation mit wenigen Tropfen Wasser in- und auswendig abspritzen kann. Je weniger Flüssigkeit man bekommt, desto besser, da man dadurch das Abdampfen beschleunigen oder auch ganz vermeiden kann.

Das Abdampfen wird, wenn nicht viel einzudampfen ist, am besten im Auflösungsgefäße selbst vorgenommen, vor allem dann,

wenn man nicht vorher zu filtrieren braucht, und wenn auch eine spätere Fällung u. dgl. gleich in demselben Gefäß stattfinden soll. Aber bei größeren Mengen und namentlich wenn man nicht im Kochen konzentrieren kann, sondern langsamer verdampfen muß, kann man nur Gefäße mit größerer, leichtem Luftwechsel ausgesetzter Oberfläche, also Schalen, verwenden. Am besten bringt man über diesen einen Trichter nach V. Meyer & Treadwell (Fig. 11) an, oder man bringt in der von Cl. Winkler angegebenen Weise (Fig. 12) dadurch einen Luftstrom über die Oberfläche der Flüssigkeit hinweg hervor, daß man die Schale vor einem in einen Schornstein führenden Schlitz aufstellt, über dem eine aufklappbare Glasplatte so befestigt ist, daß sie über die Schale hinwegreicht; zwischen der Glasplatte und dem Schalenrande muß ein Zwischenraum von 1—2 cm bleiben.

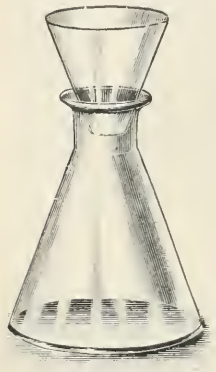


Fig. 10.

Als Ersatz für Drahtnetze und Sandbäder schlagen Fritsch und Venator (Chem.-Ztg. **24**, 286; 1900) Aluminiumplatten von 3 bis 4 mm Stärke vor, unter Verwendung eines runden Fletscher-Brenners bei größeren, eines Bunsenbrenners bei kleineren Dimensionen, was sich als recht praktisch herausgestellt hat.

Zuweilen kommt es darauf an, bei der Verdampfung eine Berührung mit den CO_2- und SO_2-haltigen Flammengasen zu vermeiden, was durch die Art der Erhitzung besorgt werden muß; vgl. weiter unten.

D. Fällen, Auswaschen und Filtrieren von Niederschlägen.

Was das Ausfällen von Niederschlägen betrifft, so ist dem darüber aus der allgemeinen Analyse Bekannten nur wenig zuzusetzen. Man ist in Fabriklaboratorien, und zwar mit vollem Rechte, meist nicht so ängstlich in bezug auf das lange Stehenlassen nach dem Fällen und vor der Filtration, als dies in wissenschaftlichen Laboratorien noch heut üblich ist. Man hat sich durch genaue Untersuchungen längst überzeugt, daß man häufig auch da, wo früher ein 12—24 stündiges Absitzen nach der Fällung vorgeschrieben war, ebenso gute Resultate bekommt, wenn man die Flüssigkeit sich klären läßt, was nach einer halben Stunde, in anderen Fällen nach 1—2 Stunden eintritt, und dann sofort filtriert, z. B. bei der Molybdänfällung der Phosphorsäure, bei der Barytfällung der Schwefelsäure, selbst bei der Magnesiafällung der Phosphorsäure u. dgl. m. Allerdings sind dabei auch meist bestimmte Bedingungen zu beobachten; so z. B. muß man bei der Fällung von Schwefelsäure die Lösung in vollem Kochen halten und die Chlorbaryumlösung in heißem Zustande, bei Gegenwart von Ammonsalzen in einem Gusse, zufügen, ohne das Kochen zu unterbrechen, damit der Niederschlag grobkörnig ausfällt. In anderen Fällen muß man

während des Fällens fortwährend umrühren, was heute durch die mechanischen Rührwerke der Laboratorien (die Rabesche Turbine usw.) erleichtert wird.

Schon in wissenschaftlichen Laboratorien ist es sehr angebracht, daß man die Reagenzien in Lösungen von bestimmter Stärke herstellt, die auf den Flaschen selbst bezeichnet wird. Noch wichtiger ist dies aber in technischen Laboratorien, weil es die Arbeit ungemein beschleunigt, wenn man gleich von vornherein weiß, wieviel man von jeder Lösung für die einzelne Operation braucht, was gerade bei Fällungen am wichtigsten ist. Hier kommt es natürlich in erster Linie darauf an, von dem fällenden Reagens nicht zu wenig zuzusetzen; aber auch ein Zuviel kann sehr schädlich sein, wenn dadurch ein Mitreißen des Reagens in den Niederschlag (wie bei Chlorbaryum in das Baryumsulfat) oder eine Wiederauflösung desselben u. dgl. verursacht

Fig. 11.

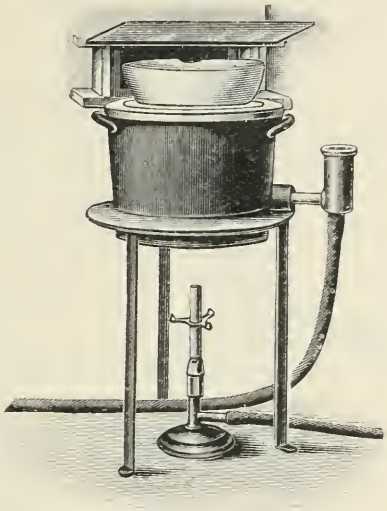


Fig. 12.

wird. Dies wird verhütet, sobald die Lösungen eine bestimmte Stärke haben, wenn man, wie ja auch sonst zu empfehlen, immer dasselbe oder doch annähernd dasselbe Gewicht Substanz zur Analyse verwendet und dann von dem Reagens ein bestimmtes, abgemessenes Volum zusetzt, das sicher genügend, aber auch nicht sehr erheblich im Überschusse ist. Man wird dann statt öfterer Tastproben, die immer wieder Aufenthalt durch Umrühren und Klären veranlassen, mit einer einzigen Kontrollprobe auskommen.

Beim Auswaschen wird man in den meisten Fällen einen ungemein großen Vorteil dadurch erreichen, daß man mit fast siedendem Wasser arbeitet. Bei richtiger Manipulation, d. h. wenn man so arbeitet, daß nie ein Erkalten der Flüssigkeiten eintritt, geht dann die Filtration in ungleich kürzerer Zeit als sonst von statten und wird viel weniger Waschwasser gebraucht. Während z. B. der Analytiker im wissenschaftlichen Laboratorium für die Aufschließung von Schwefelkies, Fil-

tration vom Rückstand, Ausfällung des Eisens, Fällung des Baryumsulfats, Trocknen und Glühen des Niederschlages 2—3 Tage braucht, beendigt der geübte Fabrikchemiker diese Arbeit in ebensoviel Stunden, und zwar in der Mehrzahl der Fälle mit größerer Sicherheit und Genauigkeit, und zwar gerade durch Beobachtung der eben gegebenen Vorschriften.

In technischen Laboratorien kommt häufiger als in wissenschaftlichen das Verfahren vor, die Filtration und das Auswaschen eines Niederschlages dadurch zu umgehen, daß man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum bringt und einen aliquoten Teil davon abpipettiert oder auch, was keinen Aufenthalt verursacht, durch ein trockenes Filter gießt. Dies kann natürlich nur dann geschehen, wenn nicht der Niederschlag, sondern die klare Flüssigkeit weiter untersucht werden soll, und es beschleunigt dann allerdings die Arbeit sehr. Man darf aber nicht übersehen erstens, daß durch das Volum des Niederschlags ein gewisser Fehler entsteht, den man für genauere Arbeit in Rechnung bringen muß, zweitens, daß in manchen Niederschlägen durch „Adsorption" usw. mehr von den löslichen Teilen zurückgehalten wird, als den Zwischenräumen des Niederschlages entspricht. Auch das Filtrierpapier kann manchmal der Flüssigkeit durch Adsorption gewisse Bestandteile entziehen; in solchen Fällen muß man das Filtrieren unterlassen und die klare Flüssigkeit durch vorsichtiges Abgießen vom Niederschlage trennen; bei durch die Luft veränderlichen Flüssigkeiten wird mit Vorsicht (um Aufrühren zu vermeiden) die Pipette in den Literkolben usw. direkt eingesenkt.

So selbstverständlich es auch ist, daß grobe Fehler entstehen, wenn die Pipette nicht wirklich genau einen aliquoten Teil des Meßkolbens abliefert, so wird doch in dieser Beziehung so oft gesündigt, daß auch an dieser Stelle ein Hinweis darauf nicht unterbleiben soll.

Zum Filtrieren wähle man Trichter von richtigem Winkel (60°), in die man die Filter vollständig glatt hineinlegen kann, weil sonst die Flüssigkeit zu langsam durchläuft. Daß man auch bei der Auswahl des Filtrierpapieres darauf sehen muß, schnell filtrierendes und zugleich dichtes Papier zu erhalten, ist selbstverständlich. Man arbeitet heut für analytische Zwecke fast nur mit fertig geschnittenen und durch Behandlung mit Salzsäure und Flußsäure aschenfrei gemachten Filtern. Faltenfilter sind wegen des zu schwierigen Auswaschens selbst für technische Laboratorien nur in dem Falle zu empfehlen, wo kein Auswaschen erforderlich ist, also z. B. wenn man die Flüssigkeit auf bestimmtes Volum gebracht hat und einen aliquoten Teil des Klaren zur Analyse verwenden will.

Die Beschleunigung der Filtration durch Filterpumpen ist in technischen Laboratorien, abgesehen von einzelnen Fällen besonders schwierig zu behandelnder Niederschläge, nicht sehr üblich, schon darum, weil man meist eine größere Anzahl von Filtern auf einmal im Gebrauche hat, und weil die das Reißen der Filter verhüten sollenden

Kunstgriffe für Massenanalysen zu umständlich sind. Immerhin sollte doch jedes Laboratorium eine Wasserluftpumpe besitzen, von der es ja eine Menge von Konstruktionen gibt. Zur Aufnahme des Filtrates benutze man dann, um Unfälle durch den Luftdruck zu verhüten, jedenfalls die starkwandigen „Filtrierkolben" (Fig. 13) mit seitlichem Ansatz.

Um schleimige Niederschläge gut filtrieren zu können, empfiehlt M. Dittrich (Berl. Ber. **37**, 1840; 1904), zum gefällten Material vor dem Filtrieren durch Schütteln mit Wasser zu Brei zerkleinertes Filterpapier, am besten Nr. 589 von Schleicher und Schüll, zuzufügen. Der Niederschlag vermischt sich mit der Filtermasse und läßt sich rasch und klar filtrieren und auswaschen. Der Glührückstand besteht dann aus einem feinen Pulver und nicht aus wenigen harten Brocken. Das Gleiche empfiehlt E. Bornemann (Chem.-Ztg. **32**, 257; 1908).

Fig. 13.

Fig. 14.

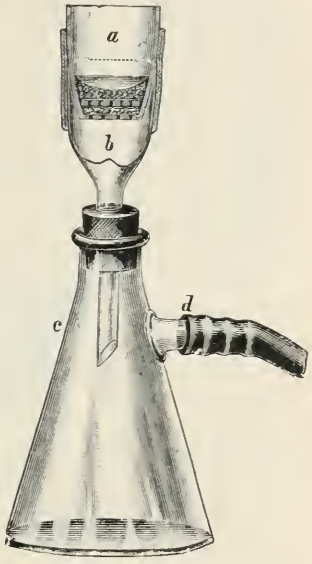


Fig. 15.

Für die meisten Zwecke gewährt es eine ganz genügende Beschleunigung der Filtration, wenn man die Trichter mittels eines kurzen Kautschukschlauches mit einem 20—25 cm langen Abfallrohre verbindet, das am besten mit einer Schleife versehen wird (Fig 14). Dies hat natürlich nur dann einen Sinn, wenn das Filter so gut am Trichter anliegt, daß die durch das Abfallrohr verursachte Saugung durch den Niederschlag hindurch wirkt, und nicht Nebenluft eindringt. Annähernd derselbe Zweck wird durch Anwendung von Trichtern mit recht langen, nicht zu weiten Röhren erreicht.

Die in der Literatur in vielfachen Ausführungsformen beschriebenen Apparate zum selbsttätigen Auswaschen der Niederschläge sind für genauere Arbeiten nicht zu empfehlen. Solche Apparate sind in den letzten Jahren von Angelucci (Gazz. chim. ital. **35**, II, 142; 1905), Machan und Neumayer (Chem.-Ztg. **31**, 113; 1907)

und Leiser (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 999; 1907) angegeben worden.

Statt der gewöhnlichen Filter wird in vielen Fällen neuerdings der Gooch-Tiegel (Fig. 15) angewendet. Diese Tiegel, die je nach den Umständen aus Porzellan oder Platin gefertigt werden, haben einen siebartig durchlöcherten Boden, auf den, falls sie nicht nur zum Trocknen, sondern (namentlich bei Platin) auch zum Glühen gebraucht werden sollen, ein flacher, schalenartiger Untersatz paßt. Auf dem Siebboden wird ein Asbestfilter in folgender Weise hergestellt. Erst kommt eine Lage von langfaserigem Asbest, dann kurzfaseriger Asbest, beide vorher mit konzentrierter Salzsäure und darauf mit Wasser gewaschen, darauf ein Siebplättchen von Platin oder Porzellan und darüber wieder feinfaseriger Asbest.

Der Tiegel *a* wird nun vermittels eines ganz dünnen, weiten Gummirohres auf einem Vorstoß *b* befestigt, dessen enger Hals in den Hals eines Filtrierkolbens *c* eingesetzt wird, so daß man von dem Seitenstutzen *d* aus das Vakuum einer Filterpumpe wirken lassen kann. Man läßt zunächst destilliertes Wasser durchgehen, um lose Fäserchen wegzuspülen, nimmt dann den Tiegel ab, trocknet ihn unter denselben Umständen wie später mit dem Niederschlage und wägt. Hierauf wird er als Filtriertrichter benutzt, so daß der Niederschlag sich auf der Asbestunterlage ansammelt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen kommt der Tiegel wieder in den Trockenschrank, den man in diesem Falle beliebig hoch erhitzen darf, wie es der besondere Fall mit sich bringt. Will man über freier Flamme glühen, so muß man den Untersatz benutzen. Man kann mit derselben Füllung viele Bestimmungen hintereinander ausführen, und noch viel mehr, wenn man den oberen Teil des Inhaltes entfernt, ohne das Asbestfilter zu beschädigen (Ausführliches bei Treadwell a. a. O. S. 22). Vollers (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1272; 1905) beschreibt eine zweckmäßige Modifikation des Goochtiegels, bei der die Sauglöcher parallel zur Bodenfläche gehen, und das Herausfallen von Asbest vermieden wird.

Für den Gebrauch in technischen Laboratorien hat sich der Neubauer-Tiegel (geliefert von W. C. Heraeus, Hanau) sehr bewährt. Er enthält ein Platinschwammfilter auf dem Siebboden, ist sofort fertig zum Gebrauche und erheblich bequemer in der Verwendung als der Asbest-Goochtiegel.

Zum Heiß-Filtrieren dienen meist die bekannten Heißwassertrichter. Eine etwas abgeänderte Form derselben, zum Nachfüllen von Wasser eingerichtet, zeigt Fig. 16. Bequem ist auch die in Fig. 17 gezeigte Form eines Trichters mit sehr dünner kupferner oder bleierner Schlange, die durch strömenden Wasserdampf geheizt wird.

Ganz vermieden wird die Filtration der Niederschläge durch ein Verfahren, welches zugleich das Trocknen und Glühen derselben erspart, also eine ganz enorme Zeitersparnis bedeutet, aber nur in einzelnen Fällen anwendbar ist, nämlich durch die Zentrifugier-

methode. Hierbei werden die Fällungen des Niederschlages in Gefäßen von der Fig. 18 dargestellten Form ausgeführt, welche unten in ein enges, unten geschlossenes Rohr auslaufen. Auf diesem ist eine empirisch festgestellte Skala eingeätzt, welche anzeigt, welchen Raum ein in der Flüssigkeit entstandener und noch in dieser befindlicher Niederschlag irgendeiner bestimmten Substanz für eine bestimmte Gewichtseinheit einnimmt, wenn er durch Anwendung von Zentrifugalkraft auf ein möglichst geringes Volum gebracht worden ist. Die Skala zeigt entweder das Gewicht des Niederschlages in mg oder auch direkt die Bruchteile von Prozenten des gesuchten Bestandteiles bei Anwendung einer bestimmten Menge der Originalsubstanz an.

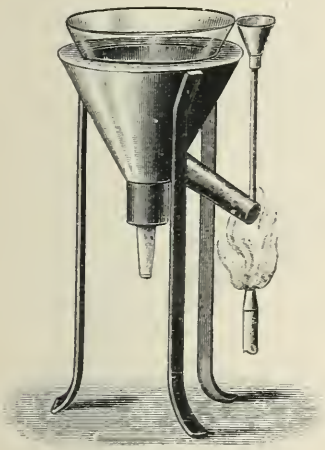


Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

Eingeführt hat sich die Zentrifugiermethode für Abmessung von Niederschlägen namentlich für die Bestimmung von Phosphor, besonders in Eisen und Stahl, wo der Phosphormolybdänniederschlag gemessen wird; auch zu derjenigen von Harnsedimenten, Cellulose in Futtermitteln u. dgl.; noch mehr, natürlich mit Röhrchen von anderer Form, in anderen speziellen Fällen wie zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch, des Wassergehaltes der Butter, zur schnellen Sedimentierung von bazillenhaltigen Flüssigkeiten u. dgl.

Ein Apparat für Massenfiltration ist von A. Täubel (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **3**, 45; 1908) beschrieben worden.

E. Trocknen und Glühen.

Das Trocknen der ausgewaschenen Niederschläge im Trichter verursacht bei Vorhandensein eines Trockenschrankes keinerlei Mühe, aber doch immer einen gewissen Aufenthalt, der in Betracht kommt,

wenn das Resultat schnell abgeliefert werden soll. Man kann die Zeit des Trocknens ganz bedeutend abkürzen, wenn man den Trichter auf einem Blechkonus oder abgesprengten Becherglase direkt über einer mit der Lampe erhitzten Eisenplatte, Drahtnetz u. dgl. aufstellt; doch führt dies leicht zum Springen der Trichter. Man greift deshalb, wo es angeht, zu der ja auch für wissenschaftliche Zwecke vielfach angewendeten Verbrennung der feuchten Filter im Platintiegel. Man hebt zu diesem Zwecke (nach der Beschreibung von Böckmann) das Filter behutsam aus dem Trichter heraus und legt es auf grobes Filtrierpapier. Indem man es auf demselben wiederholt auf neue trockene Stellen bringt und ganz gelinde drückt, gelingt es in einigen Sekunden, die anhaftende Feuchtigkeit zu einem sehr großen Teile wegzunehmen. Das so vorbereitete Filter wird direkt in den Tiegel gebracht und in demselben verbrannt. Auf diese Weise kann man ohne alles Bedenken Niederschläge wie schwefelsauren Baryt, phosphorsaure Ammon-Magnesia, oxalsauren Kalk, Kieselsäure usw. behandeln. Diese Methode der direkten Filterveraschung ist mindestens ebenso genau als die indirekte Methode des vorherigen Trocknens. Denn bei ersterer ist Substanzverlust, wie er beim Abnehmen des trockenen Niederschlages mit der Federfahne oder dem Platinspatel und beim Verbrennen des Filters an der Spirale oder auf dem Deckel des Tiegels vorkommt, weit mehr (sozusagen völlig) ausgeschlossen, und die Verkohlung des feuchten Filters ist, wie neuere Versuche beweisen, eine vollständigere als die des trockenen, welches leicht nicht vollständig verbrennbare teerartige Verkohlungsprodukte liefert[1]).

Ist der geglühte Niederschlag in seinem äußeren Aussehen verdächtig, so steht es in den meisten Fällen in der Hand des Chemikers, diesen Fehler zu korrigieren. So behandelt man den geglühten schwefelsauren Baryt, welcher grau statt weiß ist, mit etwas Salpetersäure und Schwefelsäure, raucht ab und glüht abermals. Ebenso befeuchtet man pyrophosphorsaure Magnesia, wenn sie eine kleine schwarze Stelle zeigen sollte, mit Salpetersäure (nötigenfalls wiederholt) und glüht, bis die Masse rein weiß oder gräulich-weiß ist. Es ist jedoch zu betonen, daß auch bei der direkten Verkohlung des feuchten Filters samt Niederschlag nur in seltenen Fällen der geglühte Niederschlag in seiner Beschaffenheit etwas Abnormes zeigen wird.

Wenn ein Niederschlag nicht schließlich geglüht, sondern bei 100°, 110° u. dgl. getrocknet und so gewogen werden muß, so ist es sehr zeitraubend, erst das leere Filter und dann nochmals dasselbe mit Niederschlag bis zu konstantem Gewicht zu trocknen. Mehr zu empfehlen ist folgendes, von Lunge schon vor vielen Jahren in technischen Laboratorien angewendetes Verfahren:

Man nimmt zwei Filter von möglichst gleichem Durchmesser, legt je eines derselben auf eine Schale der feinen chemischen Wage und schneidet nun so lange mit der Schere kleine Stückchen von dem schwe-

[1]) Vgl. Treadwell, Quant. Anal., 4. Aufl., Wien 1907, S. 24.

reren ab, bis beide Filter sich vollkommen im Gleichgewichte halten. Alsdann filtriert man den Niederschlag auf das Filter, welches auf der linken Schale der Wage lag, trocknet dasselbe auf Filtrierpapier vorläufig ab (wie oben beim Trocknen der Niederschläge beschrieben wurde) und stellt die beiden Filter während 1—2¼ Stunden (je nach der Natur und Größe des Niederschlages) in den Dampftrockenschrank; beim Wägen wird das leere Filter als Tara für das volle auf die rechte Wagschale gelegt.

In Westeregeln hat man (nach Mitteilung von J. Stroof) gefunden, daß die bei 120° getrockneten Filter beim späteren Auswaschen mit Alkohol und Trocknen auf 110°, wie es bei den Pottasche-Analysen vorkommt, um mehrere Milligramm an Gewicht zunehmen. Durch Versuche hat man festgestellt, daß bei Anwendung von 90 ccm Alkohol zum Auswaschen diese Gewichtszunahme 5 mg beträgt, was man vom Kaliumplatinchlorid abzieht.

Rüdorff (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 633; 1890) empfiehlt, das leere Filter in einem zylindrischen Wägegläschen 30 Minuten lang im Trockenschrank zu halten, den Deckel aufzusetzen, 30 Minuten lang (nicht im Exsikkator) abzukühlen, 10 Minuten lang in der Wage stehen zu lassen; es wird dann gewogen und, nachdem es den Niederschlag empfangen hat, genau ebenso lange erwärmt und abkühlen gelassen, ehe man wieder wägt.

Einen sehr sauberen, nur etwas teuren Trockenschrank mit herausnehmbarem Porzellanfutter beschreibt Treadwell, a. a. O. Seite 20.

Das Glühen geschieht auch in Fabriklaboratorien in Platintiegeln, wenn es sich um Wägen auf der chemischen Wage handelt; dabei wird am besten eine feste Tara benutzt (s. S. 23). Das Glühen größerer Mengen von Substanz, wo man nicht auf das einzelne Milligramm zu gehen braucht, zu Wasserbestimmungen u. dgl. kann in blanken Eisenschalen vorgenommen werden.

Erwähnt sei hier noch, daß der Praktiker den Tiegel, falls nicht eine hygroskopische Substanz vorliegt, nach dem Glühen in der Regel nicht im Exsikkator, sondern auf dem Drahtdreiecke oder einem Marmorblock u. dgl. erkalten läßt, und daß ebenso auch das Anfassen des kalten Tiegels mit den sauberen Fingern statt mit der Tiegelzange erfolgen kann.

Als Exsikkatoren sind diejenigen zu empfehlen, welche der Luft freien Austritt und Eintritt gestatten, wobei sie aber ein Chlorcalciumrohr (manchmal auch ein Natronkalkrohr) passieren muß.

Zum Reinigen der Platintiegel empfiehlt es sich, feinen Sand („Seesand") mit gewöhnlicher konz. roher Salzsäure anzurühren und, nach wiederholtem Abgießen der überschüssigen Säure, von der mit Säure durchfeuchteten Sandmasse mittels eines Glaslöffelchens etwas in den zu reinigenden Tiegel zu bringen und denselben damit abzureiben. Die Reinigung vollzieht sich auf diese Weise rasch und die Platinsachen halten sich stets vollkommen blank (Böckmann).

Schädigende Einflüsse auf Platintiegel. Platintiegel unterliegen häufig einer raschen Zerstörung. Die Ursachen dieser bei Verwendung der Tiegel zum Glühen des Magnesiumammoniumphosphats hat Heraeus (Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 917; 1902) näher untersucht. Es wurde gefunden, daß die Zerstörung in einer reduzierenden Wirkung des bei zu starkem Glühen zersetzten Ammoniaks auf den Niederschlag beruhe, wodurch zur Bildung von brüchigem Phosphorplatin Anlaß gegeben wird. Im allgemeinen sind zu hohe Glühtemperaturen zu vermeiden, da die Carbide, Silicide, Boride und Phosphide des Platins durch Reduktion der betreffenden Salze erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur entstehen.

Das Glühen von Platintiegeln in reduzierenden Gasen, auch in Acetylen ist wegen leicht eintretender Reduktion zu vermeiden. Ebenso soll nach einer Mitteilung von W. C. Heraeus das Veraschen von organischer Substanz stets bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden und das Glühen auf dem Gebläse oder im Roeßlerschen Ofen erst dann geschehen, wenn alle Kohle verbrannt ist.

Schmelzende Alkalien, kohlensaure Alkalien bei Gegenwart von Schwefel, ebenso Cyankalium greifen die Platintiegel bei hohen Temperaturen stark an.

Leicht schmelzende Metalle und leicht reduzierbare Metalloxyde sind selbstverständlich ganz vom Glühen in Platintiegeln auszuschließen (siehe dazu: Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1893; 1907) ebenso alle Substanzen, die Chlor, Brom, Jod, Schwefel oder Phosphor abgeben können.

Crookes (Chem. Zentralbl. **1908**, II, 371) schlägt den Gebrauch von reinen Iridium- und Rhodiumtiegeln vor. Iridium ist hart wie Stahl, die Tiegel werden durch Stöße usw. kaum beschädigt. Der Kohlenstoff der nicht leuchtenden Bunsenflamme, der Schwefel des Leuchtgases, stundenlanges Erhitzen von Phosphorsäure oder von Magnesiumpyrophosphat und Kohle greifen den Ir-Tiegel nicht an. Kieselsäure oder Silikate können im Tiegel erhitzt, Pb, Zn, Ni, Au, Fe können im Tiegel geschmolzen werden, ohne daß nach dem Auswaschen ein Gewichtsverlust nachzuweisen wäre. Zn mit etwas Zn Cl_2 geschmolzen, greifen den Tiegel etwas an, ebenso schmelzendes KOH, aber weniger als einen Platintiegel. Rhodiumtiegel sind ebenso widerstandsfähig wie Iridiumtiegel, besitzen vor diesen den Vorteil, daß sie leichter und billiger sind. Iridium- und Rhodiumtiegel werden von Johnson und Matthey Ltd., London, hergestellt.

F. Erhitzungsvorrichtungen.

Wo man Gas zur Verfügung hat, ist natürlich dieses dem Chemiker von seiner Studienzeit vertraute, zugleich bequemste und reinlichste Erhitzungsmittel allen übrigen vorzuziehen. Den Bunsenbrenner

hier zu beschreiben, ist überflüssig[1]); doch seien hier, als weniger allgemein bekannt, folgende Spezialbrenner angeführt:

1. Der Brenner mit horizontal abgebogenem Rohre (Fig. 19), in Frankreich als Berthelot-Brenner bezeichnet. Man hat auch solche Brenner, die um ein Scharnier drehbar sind. Ihr Vorteil in gewissen Fällen leuchtet ein; namentlich da, wo leicht Überkochen eintreten kann, und da, wo nicht genügend Raum in der Höhe für einen Bunsenbrenner vorhanden ist.

2. Der Münche-Brenner (Fig. 20) eignet sich namentlich zum Ersatz des Erhitzens im Gasgebläse. Man kann damit leicht in wenigen Minuten Soda zum Schmelzen bringen, also Silikat aufschließungen und ähnliche Operationen ohne Gebläse vornehmen, wobei auch nicht so leicht ein mechanisches Fortreißen von Substanz wie beim Gebläse vorkommt.

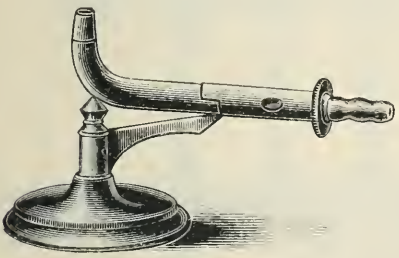


Fig. 19.

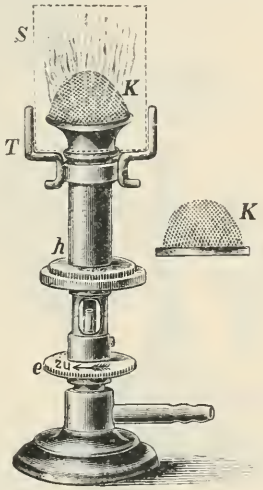


Fig. 20.

3. Der Teclu-Brenner in seinen größeren Formen hat dieselbe Wirkung wie der vorgenannte und gestattet durch seine verschiedenen Aufsätze auch Erhitzung in milderer Form (Fig. 21).

4. Der Mehrflammen-Brenner, von dem Fig. 22 eine der vielen Formen zeigt, dient sowohl zum Erhitzen von Röhren als auch zu der gleichzeitigen Erhitzung mehrerer Gefäße, von denen jedes einzelne besonders reguliert werden muß.

Eine Form desselben (nach Wießnegg) zeigt sich auch in Fig. 23, wo er zur Erhitzung einer Muffel dient. Dieser Apparat, der für viele Zwecke im analytischen Laboratorium sehr gute Dienste leisten kann, ist in Deutschland (natürlich abgesehen von Probierlaboratorien) nicht so sehr verbreitet, wie er es verdient.

---

[1]) Eine sehr praktische Ausführungsform nach Méker, welche sehr heiße Flammen ergibt, ist in Chem. News **99**, 88, (1909) beschrieben worden und wird von der Cambridge Scientific Instrument Co., Ltd, Cambridge geliefert.

Die Fletcher-Gasöfen in ihren mannigfachen Formen dienen mehr für präparative Zwecke als für Analysenoperationen, können aber doch bei gewissen technischen Prüfungen sehr gute Verwendung finden. Für hohe Temperaturen bis zur vollsten Weißglut dienen die Gasöfen von Perrot (Fig. 24), von Seger, von Rößler und viele andere.

In Fällen, wo man nicht mit der direkten Flamme erhitzen darf, sind dem analytischen Chemiker die Drahtnetze vertraut, ebenso auch die Asbestpappe. In technischen Laboratorien, wo viele Gefäße auf einmal zu erhitzen sind, ist ein flacher Eisenkasten, mit einigen mm Sand bedeckt, sehr bequem; fast noch besser ist ein Doppelblech ohne Sand, d. h. zwei Schwarzblechscheiben, die durch Nieten im Abstande von ca. 5 mm voneinander gehalten werden, und die dadurch ein Heißluftbad ergeben; ferner

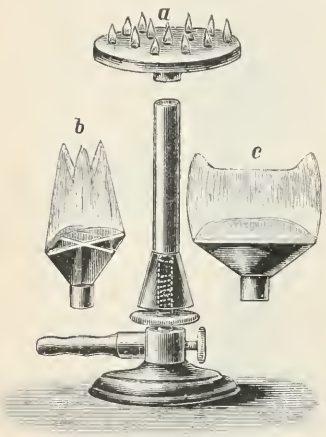


Fig. 21.

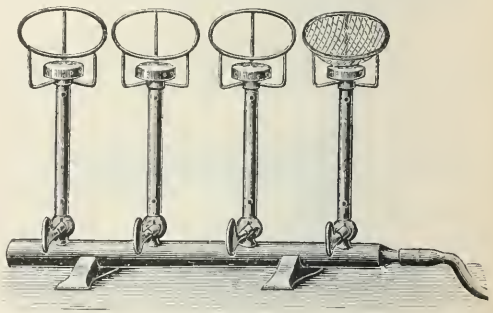


Fig. 22.

das Aluminiumblech (S. 26). Diese Vorrichtungen dienen zum Erhitzen auf 110—200° oder auch darüber; wo man nicht über 100° zu gehen braucht, ist ein flacher Kasten als Dampfbad in den meisten Fabriken leicht anzubringen, den man für noch gelindere Erhitzung durch Bedecken mit ein wenig Sand in ein Sandbad umwandeln kann. Dies eignet sich namentlich zum Digerieren mit niedrig siedenden, feuergefährlichen Flüssigkeiten (Alkohol, Benzol, Äther usw.).

Viel weniger bequem haben es die Fabriklaboratorien, denen kein Gas zur Verfügung steht. Früher mußte man sich mit der Berzeliusschen Spirituslampe, mit Holzkohlenöfen u. dgl. schlecht und recht helfen. Man besitzt aber neuerdings Vorrichtungen, welche mit anderen Brennmaterialien genügende Hitzegrade hervorbringen. Hiervon seien erwähnt: der Spiritus-Bunsenbrenner, Fig. 25, der Benzinbunsenbrenner von Barthel, Fig. 26, usw. Selbst Röhrenöfen für organische Elementaranalysen mit Benzinfeuerung bekommt man jetzt in den Apparatenhandlungen, die absolut gefahrlos sein und eine höhere Hitze als Gasöfen geben sollen.

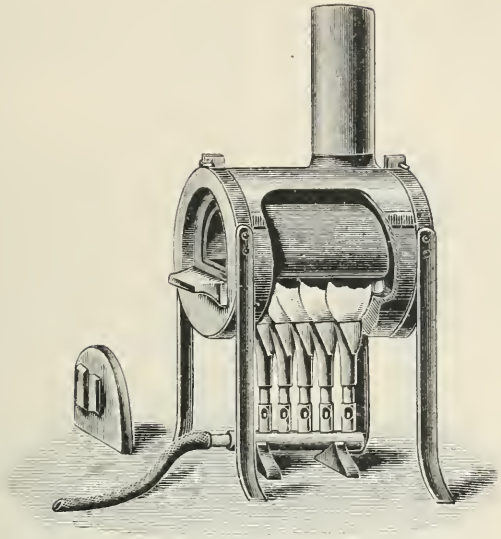


Fig. 23.

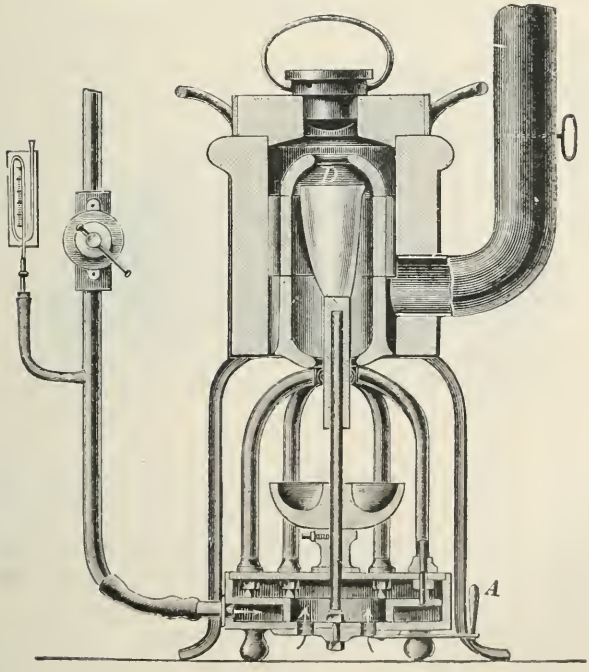


Fig. 24.

Henri St. Claire Deville hat einen Universalofen für schweres Mineralöl als Brennstoff konstruiert (gebaut von Wießnegg in Paris), der als Muffelofen, Röhrenofen und Tiegelofen dient und eine Temperatur von 1300° gibt.

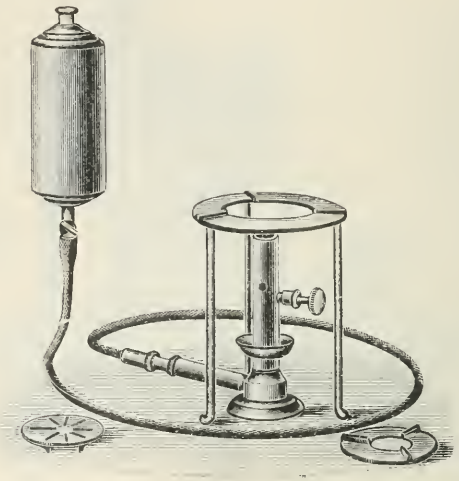


Fig. 25.

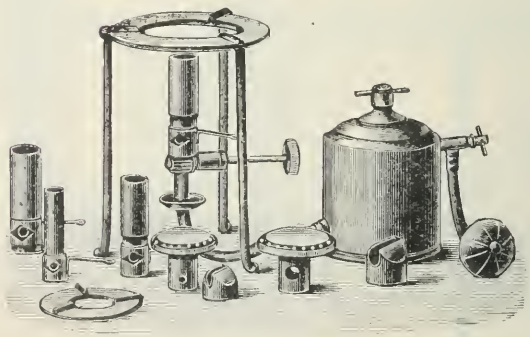


Fig. 26.

Mit Koks kann man in passenden Zug- oder Gebläseöfen natürlich noch weiter kommen. Eine Beschreibung dieser sowie der elektrischen Öfen, von denen hauptsächlich die von W. C. Heraeus in Hanau gelieferten in Betracht kommen, fällt außerhalb des Rahmens dieses allgemeinen Teiles. Erwähnen müssen wir die kleinen elektrisch geheizten Tiegelglühöfchen dieser Firma, welche sich für den Laboratoriumsbetrieb außerordentlich eignen und besonders dort ihre Verwendung finden, wo die reduzierende Atmosphäre der Gasflamme zu

rascher Zerstörung der Platintiegel Anlaß gibt. Zusammenstellungen über elektrisch geheizte Laboratoriumsöfen finden sich in Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 73, 441, 477; 1906 und ebenda **3**, 40; 1908.

III. Mafsanalyse[1]).

Zu dieser im weiteren Sinne gehört erstens das, was als „Titrieranalyse" oder Maßanalyse im engeren Sinne bezeichnet wird, d. h. die mit Flüssigkeiten zur Analyse von Flüssigkeiten und festen Substanzen ausgeübten volumetrischen Methoden, zweitens die gasvolumetrischen Methoden, d. h. diejenigen, bei denen die Bestimmung eines Bestandteiles einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers durch Entwickelung und Messung eines Gases ausgeführt wird; drittens die Gasanalyse selbst.

Alle drei Arten der Maßanalyse werden im weitesten Maße sowohl für wissenschaftliche als für technische Zwecke angewendet. Sehr viele Methoden sind beiden Zwecken gemeinsam dienlich, andere sind speziell für technische Zwecke ausgearbeitet worden und werden bei den betreffenden Einzelkapiteln beschrieben. Die (von Clemens Winkler zuerst als solche begründete) technische Gasanalyse wird in einem besonderen Abschnitte behandelt werden.

Allgemeines über maßanalytische Geräte.

Für alle Zweige der Maßanalyse gilt selbstverständlich das Erfordernis, daß die dabei verwendeten Gefäße richtige Marken tragen, ganz analog jenem ersten Erfordernis für die Gewichtsanalyse, daß Wage und Gewichte richtig sein müssen. Während aber die Kontrolle der letzteren längst allgemein üblich und auch sehr schnell auszuführen ist, und wohl kein Chemiker unserer Generation je mit nicht genau justierten Gewichten gearbeitet hat, so war es früher und so ist es wohl heute noch die Ausnahme, daß die Apparate für alle Arten der Maßanalyse im Laboratorium, vor allem dem des tech-

---

[1]) Für nähere Belehrung sowohl in elementarer Beziehung wie für verschiedene Einzelheiten sei verwiesen auf Mohr-Classen, Lehrb. d. chem.-analytischen Titriermethode, 7. Aufl., Braunschweig 1896; Clemens Winkler, Prakt. Übungen in der Maßanalyse, 3. Aufl., Leipzig 1902; Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, 2 Bde., Braunschweig 1901—03 (auch die Gewichtsanalyse umfassend) und Treadwells Lehrbuch d. analyt. Chemie, 4. Aufl., Wien 1907. — Im vorliegenden Werke sind allerdings eine größere Anzahl von eigenen, für den Praktiker beachtenswerten Beobachtungen und so manche von den obigen Werken abweichende Ansichten enthalten, welche nebst Berücksichtigung der neueren Literatur zur Behandlung des Gegenstandes in dem vorliegenden Umfange geführt haben. Die Geschichte der Maßanalyse wird auf Grund von Quellenstudien in einem sehr interessanten Schriftchen von L. L. de Koninck, Historique de la méthode titrimétrique, Bruxelles 1901, behandelt. (Berichtigung eines kleinen Irrtums darin im Bull. de l'Assoc. belge des chimistes, t. XV, Nov.-Dec. 1901.)

nischen Chemikers, auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Man kauft einfach die Apparate an (wobei recht häufig die Fabrikleitung in erster Linie auf den billigsten Preis sieht) und nimmt auf Treu und Glauben an, daß sie genau ausgemessen und eingeteilt seien. Große Werte, aber auch der Ruf und die Stellung eines Fabrikdirektors oder Fabrikchemikers, der für die Qualität der verkauften Ware Garantie leisten muß, hängen dann davon ab, daß ein gänzlich unbekannter Lohnarbeiter seine Arbeit mit vollster Gewissenhaftigkeit und Sachverständnis ausgeübt hat.

Auch beim Bezuge etwas teurerer Geräte aus renommierten Handlungen kamen früher, wenn auch seltener als bei der billigeren Engros-Ware, zuweilen noch schwere Irrtümer vor.

Eine gewisse, aber unbedingt nicht ausreichende Entschuldigung für diese merkwürdige Fahrlässigkeit so vieler ausübender Chemiker ist der Umstand, daß die Kalibrierung bzw. Korrektion eines Satzes von Gefäßen für Maßanalyse eine viel langwierigere Arbeit als die Kontrolle einer Wage und eines Gewichtssatzes ist, und daß die erstere Operation genaue Wagen und Gewichte verschiedener Arten voraussetzt, die in manchen technischen Laboratorien, welche sie sonst nicht nötig haben, gar nicht vorhanden sein mögen. Aber diese Arbeit darf eben nicht gescheut werden, wenigstens für den Teil der Instrumente, welche zu Analysen für den äußeren Verkehr dienen, während die für die Betriebskontrolle namentlich in den Händen von Empirikern dienenden Apparate allerdings meist keine solche Garantie der Genauigkeit beanspruchen, und man hier billige Apparate anwenden kann, die man immerhin einer gewissen Kontrolle unterwerfen sollte, wenn auch keiner eigentlichen Kalibrierung.

Seit fünfzehn Jahren kann man im Handel Geräte für Maßanalyse erhalten, die von der Kais. Normal-Eichungs-Kommission in Berlin geprüft und mit Eichungsstempel versehen sind, wobei die unten angeführten Vorschriften angewendet werden. Auch Privat-Institute arbeiten in gleicher Weise, z. B. die Firmen Dr. H. Göckel in Berlin und Dr. Siebert u. Kühn in Kassel.

Nachprüfung der Geräte für volumetrische Analyse. In den allermeisten Fällen wird man sich dabei beruhigen können, daß die in solchen Instituten geprüften Geräte den den Vorschriften entsprechenden und durch den Prüfungsschein garantierten Grad der Genauigkeit wirklich besitzen. Aber dies enthebt den ausübenden Chemiker nicht der Pflicht, davon Kenntnis zu nehmen, was eigentlich diese Vorschriften bedeuten, und auch nicht derjenigen, in ganz besonders wichtigen oder in aus irgendwelchem Grunde zweifelhaften Fällen selbst eine Nachprüfung vorzunehmen, genau wie er in derartigen Fällen die vom Mechaniker justierten Gewichte nachprüfen muß. Auch werden in so manchen Fällen die mit der amtlichen Eichung verbundenen Kosten bei größerem Verbrauche von Instrumenten dazu Veranlassung geben, daß man sich lieber selbst hilft. Allerdings verlangt dies ebenso wie jede andere Manipulation einen Grad von Übung,

der bei den Beamten der Eichungs-Institute selbstverständlich viel größer als bei dem ausübenden Chemiker sein wird; aber der letztere muß die Sache doch auch machen können und wird sie in vielen Fällen unbedingt auch machen wollen, wofür ihm das Folgende dienen soll.

Die Begriffe über das, was man unter geeichten Gefäßen verstehen soll und was man von diesen verlangen könne, sind sehr verschiedene und zum Teil keineswegs klare. Es besteht darüber schon eine ganze Literatur, von der im folgenden hauptsächlich die Arbeiten von Julius Wagner: Maßanalytische Studien, Leipzig 1898; Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 193; 1899); Göckel: (Chem.-Ztg. **25**, 1084; 1901 und **26**, 159; 1902, Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 707; 1902 und **16**, 49, 562; 1903, Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 305; 1906); Schloesser, Mitglied der Kaiserl. Normal-Eichungs-Kommission: (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 953, 977, 1004; 1903, Chem.-Ztg. **28**, 4; 1904), **29**, 509; 1905 und **30**, 1071; 1906, Zeitschr. f. anal. Chem. **46**, 392; 1907, Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 201; 1907 und **3**, 353; 1908); Weinstein (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1745; 1904, Ber. d. Internationalen Analysen-Kommission 1909, S. 41); ferner Deutsch. Reichsgesetzblatt vom 1. Februar 1908 berücksichtigt werden sollen.

Zu allererst muß man sich darüber klar werden, welche Einheit den geeichten Geräten zugrunde liegt. Im wissenschaftlichen Sinne und nach gesetzlicher Festlegung ist das Liter der Raum, den 1 kg Wasser, gewogen im luftleeren Raum, bei größter Dichte einnimmt. Da diese einer Temperatur von 4° entspricht, so müßte man entweder die Arbeit stets bei dieser Temperatur vornehmen, was natürlich nicht ausführbar ist, oder man muß bei einer beliebig höheren, bestimmt festzustellenden Temperatur arbeiten und durch Berechnung oder Tabellen ermitteln, was für Korrektionen dafür einzusetzen sind. Man wird nur auf diesem Wege das „wahre Liter“ und dessen Unterabteilungen erhalten, also unter Berücksichtigung der Temperatur des Wassers und des vom Druck, der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängigen Auftriebes.

Um die bei der Anwendung des wahren Liters nötigen Umrechnungen zu vermeiden, hat Mohr im Jahre 1855 eine andere Einheit eingeführt, nämlich den Raum, den 1000 g Wasser, gewogen in freier Luft mit Messinggewichten, bei 14° R = 17,5° C einnehmen. Man nennt diese Größe „Mohr sches Liter“ und dehnt diese Bezeichnung auch auf den Fall aus, daß andere Temperaturen (15°, 20° oder mehr) angewendet werden. Es kommt nicht darauf an, welches diese Temperatur ist, solange nur alle miteinander in Beziehung gebrachten Geräte auf dieselbe Temperatur eingestellt werden, und man sie später bei derselben oder ganz nahe derselben Temperatur anwendet. Um dies tun zu können, wird stets die Einstellungstemperatur auf allen betreffenden Geräten eingeätzt; diese Temperatur ist also die gleiche für das Gefäß und dessen Inhalt (Wasser oder Quecksilber). Dieses „Mohr sche Liter“ und seine Unterabteilungen sind viele Jahre lang fast allgemein in der Maßanalyse von Fabrikanten und Verbrauchern

der Geräte angewendet worden. Seine Bequemlichkeit war früher unleugbar sehr groß, denn man kann bei der Kalibrierung von allen Umrechnungen, die ja früher durch keine Tabellen erleichtert wurden, absehen.

Leider ist aber auch durch Kalibrierung bei bestimmter Temperatur die gewünschte Übereinstimmung noch nicht erzielt, denn man müßte auch die bei der Kalibrierung herrschende Luftdichte mit in Rechnung ziehen. Wenn wir den Druck der Luft = 760 mm und die Temperatur = 17,5° C annehmen, so zeigt die Rechnung, daß ein Mohrsches Liter = 1002,3 wahre ccm und ein wahres Liter = 997,7 Mohrsche ccm ist. Wäre aber die Kalibrierung in einem Thüringer Gebirgsdorf geschehen bei 700 mm Barometerstand, so würde bei Nachprüfung des Maßes im Flachlande die Verschiedenheit des Luftauftriebes schon einen Unterschied von fast 0,1 g machen, um den das Maß zu klein gefunden werden wird. Dem ist auch nicht dadurch vorgebeugt, daß man für das Mohrsche Liter einen Normaldruck von 760 mm festsetzt, denn der Luftauftrieb hängt nicht nur vom Druck, sondern auch von der Temperatur und der Feuchtigkeit der Luft ab.

Will man alles dies in Rechnung ziehen, so verschwinden alle die Bequemlichkeiten, die Mohr und seine Nachfolger für die Wahl eines anderen als des wahren Liters angeführt haben. Man kommt dann doch um die Benutzung von Tabellen (S. 54) nicht herum und kann dann ebenso leicht das wahre Liter auf Grund der Tabellen S. 44 u. 45 verwenden (s. u.). Es wäre demnach sehr zu wünschen, daß das Wort „Liter" und dessen Unterabteilungen in Zukunft nur für das wahre (metrische) Liter verwendet würden, und daß alle chemischen Meßgeräte hierauf basiert würden, obwohl nicht zu verkennen ist, daß erhebliche Schwierigkeiten durch die ungezählten Tausende von nach Mohrs System justierten Geräten entstehen werden, die man nicht einfach wird wegwerfen wollen. Zur Feststellung der Abweichungen dieser Gefäße von den wahren Litermaßen wird man die unten folgenden Tabellen benutzen können.

Für Gefäße, die zu gasanalytischen und gasvolumetrischen Zwecken bestimmt sind, wird von vornherein nur das wahre Liter in Frage kommen können; doch werden höchst selten die gleichen Gefäße für diese Zwecke und zum Titrieren mit Normallösungen gebraucht werden, so daß allerdings dieser Einwand gegen den Gebrauch des Mohrschen Liters für sich allein nicht viel bedeuten würde.

Die Kalibrierung von Maßgefäßen sollte immer mit einer Flüssigkeit derselben Art ausgeführt werden wie die, mit der sie im Gebrauche zu füllen sind, um die Benetzbarkeit, den Meniskusfehler usw. immer unter gleichen Umständen zu beobachten. Jedenfalls wird man für Quecksilberfüllung bestimmte Gasapparate nur mit Quecksilber, dagegen Büretten, Pipetten, Meßkolben mit Wasser kalibrieren, welch letzteres in seinem Verhalten von den stets sehr verdünnten Titrierflüssigkeiten meist nur unwesentlich abweichen wird.

Um alle erwähnten Übelstände zu beheben, gibt es nur ein Mittel: die Anwendung des wahren Liters. Dieses ist, wie be-

merkt, der Raum, den 1 kg Wasser von 4° einnimmt. Will man diesen Raum z. B. in einem Kolben abgrenzen, so wird die Lage der Marke von der Temperatur des Kolbens abhängen. Die Normal-Eichungs-Kommission hat als Normaltemperatur für das Gefäß, natürlich nicht für das Wasser, 15° festgesetzt. Die unten folgenden, von der Kommission ausgearbeiteten Tabellen gestatten ohne weiteres die Justierung bei beliebigen Temperaturen und Drucken, indem sie direkt angeben, welche Gewichte man für jeden Fall auf die Wage zu legen hat.

Zwei auf verschiedene Normaltemperaturen justierte wahre Litermaße aus Glas unterscheiden sich, wenn man bei ihrer Prüfung Wasser von derselben Temperatur benutzt, nur um die Differenz der Ausdehnung des Glases zwischen den beiden Temperaturen. Deshalb braucht man das Gewicht, welches dem Gewicht der Wasserfüllung eines richtigen Litermaßes das Gleichgewicht hält, nur für eine Normaltemperatur, z. B. 15°, zu berechnen. Falls die Temperatur der Luft nicht erheblich hiervon und der Barometerstand nicht erheblich von 760 mm abweicht, so kann man für die den Luftauftrieb beeinflussenden Elemente: Druck, Temperatur und Feuchtigkeit der Luft mittlere Annahmen machen und die daraus sich ergebenden Reduktionen gleich mit den aus der Temperatur des Wassers folgenden vereinigen. Man kann dann die Zahlen der Tabelle I direkt anwenden, um zu finden, wie man den Raum eines wahren Liters in einem Kolben abgrenzen soll. Hätte z. B. die Luft und das Wasser eine Temperatur von 17,0°, so würde man den leeren Kolben mit Zulage eines Kilogramms auf die eine Wagschale setzen und durch eine Tara auf der anderen ins Gleichgewicht bringen. Dann nimmt man das Kilogrammgewicht fort, legt auf dieselbe Seite (also zum Kolben) Gewichte im Betrage von 2,208 g und bringt nun durch Füllung des Kolbens mit Wasser von 17° wieder Gleichgewicht hervor, worauf man die entsprechende Marke am Kolbenhalse anbringt.

Im Falle größerer Abweichungen der Temperatur der Luft von 15° und des Luftdruckes von 760 mm benutzt man Tab. II, um die Zahlen von Tab. I zu korrigieren. Wäre z. B. der Barometerstand 720 mm, die Temperatur der Luft 25°, die des Wassers 24,3°, so ist die Zulage für 1 Liter

nach Tab. I	3564 mg
Verbesserung nach Tab. II . .	— 92 mg
	3472 mg.

Mithin muß dann eine Wasserfüllung von 1000—3,472 = 996,528 g angewendet werden, um in einem Kolben ein wahres Liter für die Kolbentemperatur von 15° abzugrenzen.

Für eine andere Normaltemperatur t muß man zu obigem die Größe (t — 15) 0,000 027 zuzählen, also z. B. für die Normaltemperatur 20° alle Zahlen von Tab. I um 1000 (20 — 15) 0,000 027 = 135 mg vergrößern. Für eine Wassertemperatur von 20° müßte man also 2699 + 135 = 2834 mg zulegen.

Tabelle I.

Zulage in mg für 1000 ccm für kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases = 0,000027 pro °C., Normaltemperatur von 15°, Wassertemperaturen t von 5—30,9°, Barometerstand 760 mm, Lufttemperatur 15° und mittlerer Dunstdruck = 8 mg pro l.

t	·0	·1	·2	·3	·4	·5	·6	·7	·8	·9	t
5	1341	1340	1339	1338	1338	1338	1338	1338	1338	1338	5
6	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1348	6
7	1350	1352	1354	1356	1358	1360	1363	1366	1369	1372	7
8	1376	1380	1384	1388	1392	1396	1400	1404	1408	1412	8
9	1417	1421	1426	1431	1436	1442	1447	1452	1458	1464	9
10	1471	1477	1483	1489	1496	1503	1510	1517	1524	1531	10
11	1539	1547	1555	1563	1571	1579	1587	1595	1603	1611	11
12	1619	1628	1637	1646	1655	1664	1673	1683	1693	1703	12
13	1713	1723	1733	1743	1753	1764	1775	1786	1797	1808	13
14	1819	1830	1841	1853	1865	1877	1889	1901	1913	1925	14
15	1937	1949	1962	1975	1988	2001	2014	2027	2040	2053	15
16	2066	2080	2094	2108	2122	2136	2150	2164	2178	2193	16
17	2208	2223	2238	2253	2268	2283	2298	2313	2328	2344	17
18	2360	2376	2392	2408	2424	2440	2457	2474	2491	2508	18
19	2525	2542	2559	2576	2593	2610	2627	2645	2663	2681	19
20	2699	2717	2735	2753	2771	2789	2807	2826	2845	2864	20
21	2883	2902	2921	2940	2959	2978	2998	3018	3038	3058	21
22	3078	3098	3118	3138	3158	3178	3199	3220	3241	3262	22
23	3283	3304	3325	3346	3367	3388	3410	3432	3454	3476	23
24	3498	3520	3542	3564	3586	3609	3632	3655	3678	3701	24
25	3724	3747	3770	3793	3816	3839	3862	3886	3910	3934	25
26	3958	3982	4006	4030	4054	4078	4102	4127	4152	4177	26
27	4202	4227	4252	4277	4302	4327	4352	4377	4403	4429	27
28	4455	4481	4507	4533	4559	4585	4611	4637	4663	4689	28
29	4716	4743	4770	4797	4824	4851	4878	4905	4932	4959	29
30	4987	5014	5041	5069	5097	5125	5153	5181	5210	5239	30

Tabelle II.

Verbesserung der aus Tabelle I entnommenen Zulage in mg für 1000 ccm für Barometerstände von 650—790 mm und Lufttemperaturen von 5—31° C.

mm	650	660	670	680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780	790	mm
t 5°	— 121	— 106	— 91	— 77	— 62	— 47	— 32	— 18	— 3	+ 11	+ 26	+ 41	+ 55	+ 70	+ 84	5° t
6	124	109	95	80	66	51	36	22	7	+ 7	+ 22	37	51	66	80	6
7	128	113	99	84	70	55	40	26	11	+ 3	+ 18	32	47	61	76	7
8	131	116	102	87	73	58	44	29	15	0	+ 14	28	43	57	72	8
9	135	120	106	91	77	62	48	33	19	— 4	+ 10	24	38	53	67	9
10	138	124	109	95	80	66	52	37	23	8	+ 6	20	34	49	63	10
11	— 141	— 127	— 112	— 98	— 84	— 70	— 56	— 41	— 27	— 12	+ 2	+ 16	+ 30	+ 45	+ 59	11
12	145	131	116	102	88	74	60	45	31	16	— 2	+ 12	26	41	55	12
13	148	134	119	105	91	77	63	49	34	20	— 6	+ 8	22	36	50	13
14	152	138	123	108	94	81	67	53	38	24	— 10	+ 4	18	32	46	14
15	155	141	127	112	98	85	71	57	42	28	— 14	0	14	28	42	15
16	— 158	— 144	— 130	— 116	— 102	— 88	— 74	— 60	— 46	— 32	— 18	— 4	+ 10	+ 24	+ 38	16
17	161	147	133	120	106	92	78	64	50	36	22	— 8	+ 6	+ 20	34	17
18	165	151	137	123	109	95	81	67	53	39	25	— 11	+ 3	+ 16	30	18
19	168	154	140	127	113	99	85	71	57	43	29	— 15	— 1	+ 12	26	19
20	171	157	143	130	116	102	88	74	61	47	33	— 19	— 5	+ 8	22	20
21	— 174	— 161	— 147	— 133	— 119	— 105	— 91	— 78	— 64	— 51	— 37	— 23	— 9	+ 4	+ 18	21
22	177	164	150	137	123	109	95	81	68	54	40	26	— 13	+ 1	+ 14	22
23	181	167	154	140	126	112	98	85	71	58	44	30	16	— 3	+ 11	23
24	184	171	157	144	130	116	102	88	75	61	47	33	20	— 6	+ 7	24
25	187	174	160	147	133	119	105	92	78	65	51	37	24	— 10	+ 3	25
26	— 190	— 177	— 163	— 150	— 136	— 122	— 109	— 95	— 82	— 68	— 55	— 41	— 28	— 14	— 1	26
27	193	180	166	153	139	125	112	98	85	71	58	45	31	18	4	27
28	197	184	170	157	143	129	116	102	89	75	62	48	35	21	8	28
29	200	187	173	160	146	132	119	105	92	78	65	52	38	25	11	29
30	203	190	176	163	149	135	122	109	95	82	69	56	42	29	15	30
31	206	193	179	166	152	138	125	112	99	86	73	60	46	33	19	31

Für einen anderen als den hier gewählten mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Glases muß man zu den Zahlen von Tab. I die Größe 1000 (a′ — 0,000 027) (t — 15) zuzählen, wobei a′ den neuen Ausdehnungskoeffizienten des Glases und t die Temperatur des Wassers bedeutet. Der kontrollierende Chemiker wird diese Korrektur kaum je anwenden, deren Betrag stets sehr gering sein wird.

Die Tabellen sind von der Normal-Eichungs-Kommission berechnet und von Schloesser a. a. O. S. 960 und 961 mitgeteilt worden.

Neue Vorschriften der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission über Apparate für volumetrische Analyse.

Über die Eichung von Meßgeräten sind von der Kais. Normal-Eichungskommission verschiedene Bestimmungen, zuletzt im Reichsgesetzblatte vom 1. Februar 1908, erlassen worden. Diese, sowie die von Schloesser (l. c.) mitgeteilten Angaben bilden den Gegenstand des folgenden Auszuges, der alles enthält, was für die Nachprüfung und den praktischen Gebrauch der geeichten Gefäße von Wichtigkeit ist.

Es werden in Deutschland zu amtlichen Eichungen zugelassen: Für eine einzige Maßgröße ohne Einteilung: Kolben, Zylinder, Vollpipetten, Überlaufpipetten, Pyknometer, Kolben mit 2 Marken für Zuckeruntersuchungen und Zähigkeitsmesser; mit Einteilung in gleich große Raumteile: Meßzylinder, Büretten, Meßpipetten, Meßröhren (einschließlich der Schüttelapparate und Butyrometer). Der Raumgehalt kann sich entweder auf Einguß in das trockene Gefäß oder auf Ausfluß unter Voraussetzung einer gleichförmigen Benetzung der Gefäßwände beziehen. Als unvermeidliche Benetzung gilt das, was zurückbleibt, wenn man a) bei durch Umkehren zu entleerenden Gefäßen dieses, schräg gehalten, eine Minute abtropfen läßt und den letzten Tropfen abstreicht; b) Pipetten bei senkrechter Haltung ganz oder bis zur unteren Strichmarke frei auslaufen läßt, während das Auslaufsrohr beständig die Wandung des die Füllung aufnehmenden Gefäßes berührt, und dann noch ¼ Minute nachlaufen läßt; c) bei Büretten und Meßpipetten, wenn die nötige Menge in derselben Weise wie bei b) ausgelaufen ist, abstreicht und vor der Ablesung noch eine halbe Minute wartet.

Für Geräte auf Ausguß gilt folgende Festsetzung: Meßwerkzeuge mit Mündung neigt man beim Ausgießen allmählich, bis sie sich zuletzt, falls dies möglich, in fast senkrechter Lage befinden. Eine halbe Minute nach Beendigung des zusammenhängenden Ausflusses streicht man die Mündung an dem die Füllung aufnehmenden Gefäße ab.

Meßwerkzeuge mit Ablauf läßt man in senkrechter Stellung auslaufen, und zwar Büretten frei, andere Geräte, indem man die Ablaufspitze mit der Wandung des Aufnahmegefäßes in Berührung hält.

Bei Vollpipetten mit einer Marke streicht man eine Viertelminute nach vollständiger Entleerung die Ablaufspitze am Aufnahmegefäße ab. In gleicher Weise verfährt man bei Vollpipetten mit zwei Marken sowie bei Meßpipetten, indem man während des Abstreichens auf die zweite Marke einstellt. Bei Büretten erfolgen letzte Einstellung auf die zweite Marke, Abstreichen der Ablaufspitze bzw. Ablesung eine halbe Minute nach dem ersten Erreichen der zweiten Marke bzw. der Beendigung des Ablaufes.

Zulässig sind nur solche Glassorten und andere Materialien (Quarz und dgl.), die gegen chemische und andere Einwirkungen hinreichend widerstandsfähig sind, insbesondere auch keine erhebliche Nachwirkung zeigen.

Die Meßwerkzeuge sollen in der Regel kreisförmigen Querschnitt haben, ausnahmsweise sind auch andere Querschnitte (z. B. ovale, wie sie von Fischer und Röwer (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 45; 1906) bei Pipetten und Büretten angewendet werden) zulässig. Die Marken sollen bei kreisförmigem Querschnitte mindestens die Hälfte der Glaswand umfassen.

Der Raumgehalt ist auf den Meßwerkzeugen in Liter oder Bruchteilen des Liter (l), in Millilitern (ml) oder in Kubikzentimetern (ccm) anzugeben. Es ist ferner anzugeben, ob das Meßwerkzeug auf Einguß („Eing." „E") oder auf Ausguß („Ausg." „A") eingerichtet ist.

Bei allen Meßgeräten gilt als Ablesungsstelle der tiefste Punkt des Flüssigkeits-Meniskus.

Die Auslaufspitzen sollen gerade, dünn ausgezogen, mit ebener und glatter Mündung (die etwas eingezogen sein darf) versehen sein. Die zulässigen Fehlergrenzen (stets nach oben oder nach unten zu verstehen) sind

bei Kolben auf Einguß

von mehr als . .		25	50	100	250	400	600	1000	1500	2000	3000	4000	ccm
bis einschließlich	25	50	100	250	400	600	1000	1500	2000	3000	4000	5000	„
	0·015	0·02	0·05	0·08	0·11	0·14	0·18	0·25	0·35	0·5	0·8	1·2	ccm

Bei Kolben auf Ausguß das Doppelte dieser Beträge. Bei Kolben für zwei oder mehr Maßgrößen gilt für jede vom Boden ab gerechnete Maßgröße die zugehörige Fehlergrenze.

Zylinder auf Einguß

von mehr als . .		30	50	100	200	400	600	1000	1500	2000	3000	4000	ccm
bis einschließlich	30	50	100	200	400	600	1000	1500	2000	3000	4000	5000	„
	0·06	0·10	0·20	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	4·0	6·0	9·0	ccm

Bei Zylindern auf Ausguß das Doppelte dieser Beträge.

Vollpipetten auf Ausguß und Übermeßgefäße[1])

von mehr als . .		2	5	10	20	30	50	100	150 ccm
bis einschließlich .	2	5	10	20	30	50	100	150	250 „
	0·006	0·01	0·015	0·02	0·025	0·035	0·05	0·07	0·08 ccm

Bei Vollpipetten und Übermeßgefäßen von mehr als 250 ccm dieselben Fehler wie für Kolben auf Einguß.

Bei Vollpipetten auf Einguß die Hälfte der obigen Beträge. Bei Vollpipetten mit zwei oder mehr Maßgrößen gilt für jede von der unteren Begrenzung (Ablaufspitze, Marke usw.) gerechnete Maßgröße die zugehörige Fehlergrenze.

Pyknometer, (Dilatometer, Volumenometer usw.)

von mehr als		10	25	50	75	100	150	200 ccm
bis einschließlich . . .	10	25	50	75	100	150	200	250 „
	0·003	0·005	0·008	0·010	0·012	0·015	0·020	0·025 ccm

Meßgläser auf Einguß

von mehr als . .		5	10	30	50	100	200	400	600 ccm
bis einschließlich .	5	10	30	50	100	200	400	600	1000 „
	0·02	0·03	0·05	0·08	0·15	0·40	1·0	1·5	2.0 ccm

Bei Meßgläsern auf Ausguß das Doppelte dieser Beträge.

Büretten, Meßpipetten, Meßröhren, Butyrometer

von mehr als		2	10	30	50	75	100	200 ccm
bis einschließlich . . .	2	10	30	50	75	100	200	300 „
	0·008	0·02	0.03	0·04	0·06	0·08	0·12	0·18 ccm

Bei Büretten auf Einguß die Hälfte dieser Beträge.

Die innere Weite der Rohre darf bei Vollpipetten nicht mehr als 6 Millimeter betragen.

Bei Vollpipetten ohne Ablaufhahn und bei solchen mit Ablaufhahn, wenn dieser ganz geöffnet ist, soll, wenn eine Wartezeit nicht aufgetragen ist, die Auslauföffnung eine solche Weite haben, daß die Entleerung von Wasser für einen Raumgehalt

[1]) Unter „Übermeßgefäßen" werden solche verstanden, deren Raumgehalt oben durch den Rand des Ansaugrohres selbst begrenzt ist.

	bei Vollpipetten, Übermeßgefäßen jeder Art				bei Vollpipetten und Übermeßgefäßen mit Füll-einrichtung		
von mehr als . . .		10	50	100	250	500	1000 ccm
bis einschließlich . .	10	50	100	250	500	1000	2000 „
In Sekunden dauert .	15—20	22—30	32—40	45—60	65—80	90—120	130—180

Bei Kapillarpipetten darf die Auslaufzeit bis zu 60 Sekunden betragen.

Bei Büretten und Meßpipetten ohne aufgetragene Wartezeit soll die Auslauföffnung eine solche Weite haben, daß die vorgeschriebene Entleerung von Wasser bei einer Länge der Einteilung

von mehr als		200	350	500	700 mm
bis einschließlich . . .	200	350	500	700	1000 „
In Sekunden dauert . .	25—35	35—45	45—55	55—70	70—90

Die Eichgebühren der Normal-Eichungskommission betragen bei Meßgeräten ohne Einteilung je nach Größe 40—60 Pf., bei solchen mit Einteilung 100 Pf., für bloße Prüfung für jede geprüfte Stelle 20 Pf. Im Handel sind freilich die amtlich geeichten Gefäße viel teurer als um den Betrag der Eichkosten, was Schloesser a. a. O. S. 1016 als unvermeidlich nachweist, und was den allgemeinen Gebrauch solcher Gefäße im Fabrikbetriebe kaum zuläßt, während für wissenschaftliche Zwecke wie auch im Laboratorium des kontrollierenden Handels- und Fabrikchemikers dies keine Rolle spielen sollte.

Über die vom englischen National Physical Laboratory befolgten Bedingungen über die Eichung von Meßgeräten siehe die englische Ausgabe dieses Werkes S. 36 (übersetzt und herausgegeben von C. A. Keane bei Gurney & Jackson unter dem Titel: Technical Methods of Chemical Analysis, London 1908). Die vom Bureau of Standards der Vereinigten Staaten erlassenen neuesten Bestimmungen hat Schloesser in Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 2161; 1908 kurz mitgeteilt, s. a. Chem. Abstr., Amer. Chem. Soc. **3**, 1; 1909.

Die Geräte müssen nach der amerikanischen Vorschrift vor ihrer Justierung 24 Stunden auf ca. 400° erwärmt und gekühlt werden. Es sind nur Geräte mit kreisförmigem Querschnitt, nicht aber ovale Formen zulässig, ebenso werden Geräte mit Schellbachstreifen nicht justiert. Vollpipetten mit zwei Marken erhalten den „Test“ nicht, ebenso werden Büretten mit Quetschhahn nicht geprüft.

Die Entleerung der Geräte erfolgt durch freien Ablauf, der bei der vorgeschriebenen, relativ langen Auslaufzeit — sie steigt bei Büretten bis 3 Minuten, bei Pipetten bis 1 Minute — unbedenklich ist. Die Ablaufzeit ist auf den Geräten zu vermerken. Nach beendetem

zusammenhängenden Ablauf ist bei Büretten und Pipetten die Spitze mit der benetzten Fläche des Glases in Berührung zu bringen. Um dies zu erleichtern, soll die Spitze am Ende etwas gebogen sein, so daß sie unmittelbar an der Wand anliegt. Eine Wartezeit von einer halben Minute ist nur bei der Entleerung der Kolben vorgesehen. Die Fehlergrenzen sind im allgemeinen dieselben wie die von der deutschen Normal-Eichungskommission festgesetzten.

Die k. k. Normal-Eichungskommission in Wien prüft seit kurzem ebenfalls Meßgeräte wie Büretten, Pipetten, Meßkolben usw. Die zulässigen Fehlergrenzen sind

1. bei Kolben auf Ausguß bei Sollraumgehalt

50	100	200	500	1000	2000 ccm
0·1	0·2	0·2	0·3	0·6	1 ccm

Bei Kolben auf Einguß die Hälfte dieser Werte.

2. bei Vollpipetten von Inhalt bis

2	10	30	75	200 ccm
0·01	0·02	0·03	0·05	0·1 ccm

3. bei Büretten und Meßpipetten (gesamter Rauminhalt) bis

2	10	30	50	100 ccm
0·01	0·02	0·03	0·05	0·1 ccm

außerdem darf bei Büretten und Meßpipetten mit Einteilungen in $^1/_5$ und $^1/_{10}$ ccm der Fehler nach oben oder unten nicht mehr als ein Drittel des kleinsten Teilabschnittes, bei anderen nicht mehr als ein Viertel betragen.

4. bei Meßzylindern auf Einguß bis

10	30	50	100	200	500	mehr als 500 ccm
0·04	0·06	0·1	0·2	0·5	1	2 ccm

Bei Meßzylindern auf Ausguß das Doppelte dieser Werte. Außerdem darf bei Meßzylindern auf Einguß der Fehler (mehr oder weniger) desjenigen Raumes, welcher in 10 aufeinanderfolgenden kleinsten Teilabschnitten enthalten ist, an keiner Stelle der Einteilung mehr betragen als

1	ccm	bei	Einteilung	in	10	und	5	ccm
0.4	„	„	„	„			2	„
0.2	„	„	„	„	1	„	0.5	„
0.1	„	„	„	„	0.2	„	0.1	„

Bei Meßzylindern auf Ausguß das Doppelte dieser Werte.

Eichungen im Laboratorium des technischen Chemikers.

Teils aus Sparsamkeitsrücksichten, teils um in besonders wichtigen Fällen eine eigene Überzeugung zu gewinnen, wird der technische Chemiker auch heute noch eigene Kalibrierungen vornehmen müssen. Er wird dabei hinreichende Genauigkeit erzielen und sogar noch innerhalb der amtlich gestatteten Fehlergrenzen bleiben können, wenn er für Gefäße bis zu 500 ccm herab eine hinreichend tragfähige Tarierwage, die bei 0,05 g ausschlägt, für kleinere die gewöhnliche Analysenwage und ein Wägegläschen mit Glasstöpsel benutzt. Die Temperatur des zum Kalibrieren verwendeten Wassers muß er mit einem richtigen Thermometer feststellen, und zwar auf $\pm$ 0,1°, was für alle Fälle ausreicht (die Normal-Eichungskommission geht auf 0,01°).

Bevor man an das Kalibrieren der Meßgefäße geht, müssen diese erst sorgfältig gereinigt werden. Schmutz bedingt eine unregelmäßige Ausbildung des Meniskus, Fettüberzüge das Anhaften von Flüssigkeitstropfen und dadurch eine Änderung des Rauminhaltes. Die Instrumente sind mechanisch mit Bürsten und chemisch durch Behandeln mit warmer Seifenlösung oder einem Gemische von Kaliumbichromat und konz. Schwefelsäure oder bei hartnäckigem Anhaften von Fettspuren vorsichtig mit rauchender Salpetersäure zu behandeln, bis beim Durchspülen mit fettfreiem Wasser überall ein glattes Ablaufen der Flüssigkeit erfolgt. (Siehe hierzu Jul. Wagner, Maßanalyt. Studien, S. 13 und Schloesser, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 962; 1903). Die zuweilen als Reinigungsmittel angewendete Flußsäure sowie starke Natronlauge sind zu verwerfen).

Man läßt den Inhalt der Vollpipetten auf einmal, denjenigen der Büretten und Meßpipetten in Portionen von 2—10 ccm, je nach der erforderlichen Genauigkeit, in das Wägegläschen einlaufen, wobei stets die S. 46 gegebenen Vorschriften in bezug auf die Haltung der Pipette, das Abstreichen und die für Nachlaufen abzuwartende Zeit zu beobachten sind, und wägt diese Beträge aus. Bei Anwendung des Mohrschen Systems muß man das Gewicht entsprechend den Tabellen S. 54 auf die gewählte Normaltemperatur umrechnen. Für das wahre Liter benutzt man die S. 43ff. gegebenen Vorschriften und die Tabellen S. 44 und 45, um die der Wassertemperatur entsprechenden Zulagen auf der Wage zur Reduktion auf das richtige Gewicht zu machen. Der Fehler des Gerätes ist dann durch die Differenz zwischen der berechneten und der tatsächlich erforderlichen Zulage gegeben.

Die Operation wird mindestens zweimal, bei größeren Abweichungen öfter gemacht und aus den Mittelresultaten eine Korrektionstabelle (s. S. 53) zusammengestellt. Bei Meßkolben und Vollpipetten wird besser die Marke, dem gefundenen richtigen Werte entsprechend, geändert.

Wo viele Kalibrierungen vorzunehmen sind, kann man die zeitraubenden Wägungen durch Messung mittels zuverlässiger Normal-

meßgeräte ersetzen, was freilich keinesfalls dieselbe Genauigkeit wie das Wägen ergibt. Am meisten angewendet wird dafür die Ostwald sche Pipette, Fig. 27. Diese Pipetten werden, je nach der zu verlangenden Genauigkeit, für 2 oder 5 ccm Inhalt gemacht und in folgender Weise geprüft. Man bringt sie, wie in der Figur gezeigt, unten an der Bürette an, füllt die letztere mit Wasser von genau gemessener Temperatur und dann durch Öffnen des Quetschhahnes *a* auch die Pipette bis genau zur Marke *b*. Nun öffnet man, nachdem man ein Wägegläschen untergestellt hat, den Quetschhahn *d* und läßt Wasser genau bis zur Marke *c* ausfließen, wobei man schließlich noch eine oder besser zwei Minuten wartet und das Nachfließende noch mit in das Wägegläschen hineinnimmt[1]). Aus drei gut übereinstimmenden Wägung des Pipetteninhaltes zwischen den Marken *b* und *c* nimmt man das Mittel, das nun maßgebend ist und aus dem nach den Tabellen S. 44 der Inhalt der Pipette in bezug auf das wahre Liter ermittelt wird. Um nun die Bürette *e* zu kalibrieren, füllt man sie mit Wasser von beliebiger Temperatur, die aber während der ganzen Arbeit konstant bleiben muß, läßt das Wasser durch Öffnen von *a* nach *c* steigen, füllt die Bürette bis zum Nullpunkte auf, läßt durch Öffnen von *a* das Wasser genau bis *b* steigen und liest nun den Stand in der Bürette *e* ab. Jetzt läßt man durch Öffnen von *d* das Wasser bis *c* ab, füllt die Pipette von neuem bis zur Marke *b* durch Öffnen von *a*, liest den Stand in *e* wieder ab und so fort, bis man die ganze Bürette geleert hat. Vor jeder definitiven Ablesung in *e*, *b* oder *c* wartet man immer eine Minute. Aus zwei Versuchsreihen nimmt man dann das Mittel und erfährt auf diese Weise, was der wirkliche Inhalt jedes einer Pipettenfüllung entsprechenden Intervalles der Bürette ist. Gesetzt z. B., man habe mit Hilfe von Tab. I S. 44 den Raumgehalt der Pipette zu 2,123 wahren ccm ermittelt, so setzt man ihren Inhalt = 2,123 ccm. Wenn nun die erste Pipettenfüllung in der Bürette den Raum 2,20 einnimmt, so ist hier jedes ccm $= \frac{2{,}123}{2{,}20} = 0{,}965$ wahren ccm. Kommt man nun bei der zweiten Pipettenfüllung in *e* auf die Ablesung 4,35, so enthält in diesem Intervall jedes ccm: $\frac{2{,}123}{4{,}35 - 2{,}20} = 0{,}987$ wahre ccm usf. Hieraus konstruiert man dann eine Tabelle für den Gebrauch der Bürette.

Fig. 27.

[1]) Es ist unnötig, das Seitenrohr der Pipette und der Ausgangsspitze der Bürette, statt, wie hier gezeigt, mit deren Schlauchstücke direkt zu verbinden, wenn man, wie oben vorgeschrieben, 1—2 Minuten wartet.

Cushman (Chem. News **85**, 77; 1902) erwähnt eine Verbesserung der Ostwaldschen Pipette, die Ostwald selbst schon angewendet hat, bestehend in der Anbringung einer Einteilung auf der oberen engen Röhre. Man muß nur Sorge tragen, daß der Inhalt von der Marke *c* bis etwa in die Mitte des oberen verlängerten Röhrchens 2 ccm beträgt. Man braucht dann den Pipetteninhalt nicht, wie sonst, durch eine Anzahl genauer Wägungen festzustellen, sondern nur den Wert der Pipettenskala gegenüber der Bürettenskala durch einige Versuche zu ermitteln. Zur Kalibrierung läßt man dann je 2 ccm aus der Bürette in die Pipette ab und notiert die Höhe im oberen Teile der letzteren, wonach man die Korrektion der Bürette berechnen kann. Natürlich ist diese nur relativ; will man den absoluten Wert der Grade wissen, so muß man den Inhalt der Pipette wie gewöhnlich bestimmen. Oder aber man bestimmt durch einige Wägungen, bis zu welchem der Teilstriche im Pipettenhalse die Pipette genau 2 ccm hält, stellt dann später immer bis zu dieser Marke ein und benutzt die Pipette, wie zuerst für die Kalibrierung beschrieben; dann erfährt man ohne größere Rechnungen, welche Korrekturen man bei Ablesungen der Bürette vorzunehmen hat. Selbstverständlich muß man für Eichungen nach dem wahren Liter die Bemerkungen S. 43 ff. berücksichtigen.

Für Büretten fertigt man sich zu bequemem Gebrauche Tabellen an, welche für die abgelesenen ccm der Bürette die wahren Gehalte angeben. Zweckmäßig ist es, diese Werte in ein Koordinatensystem einzutragen, die abgelesenen ccm als Abszissenwerte, die wahren ccm als Ordinatenwerte. Man erhält durch Verbindung der zugehörigen Punkte eine je nach der Genauigkeit der Bürette von einer Geraden weniger oder mehr abweichende Kurve, welche die Reduktion der abgelesenen Werte auf wahre Werte sehr erleichtert.

Selbstverständlich sollten beim praktischen Gebrauche die Maßflüssigkeiten eigentlich immer dieselbe Temperatur wie bei der Kalibrierung (Eichung) haben, und man sollte diese unbedingt auf den Gefäßen für die Normallösungen bezeichnen (z. B. $\frac{15^0}{4^0}$, $\frac{17{,}5^0}{17{,}5^0}$ und dgl.). In dieser Beziehung wird die Eichung bei 17,5° oder 20° von vielen der amtlichen deutschen bei 15° vorgezogen, weil sie der gewöhnlichen Temperatur der Laboratorien näher kommt. Kleinere Abweichungen von der Normaltemperatur haben nichts zu bedeuten, weil sie in die sonstigen Fehlergrenzen fallen; aber ganz bedeutende Fehler werden doch gemacht, wenn man etwa in einem nur 8—10° warmen oder noch kälteren Lokale arbeiten muß, was in Fabriklokalen im Winter oft vorkommt, oder andererseits, wie es in den besten Laboratorien unvermeidlich ist, im Sommer die Temperatur auf 25° oder darüber steigt. In solchen Fällen, d. h. wenn die Temperatur mehr als 2° von der normalen abweicht, sind Korrektionen ganz unvermeidlich. Für die allermeisten Fälle genügt es, wenn man diesen Korrektionen die Volumänderung des destillierten Wassers zugrunde legt; wo es auf die

größte Genauigkeit ankommt, wird man die von Alfred Schulze (Zeitschr. anal. Chem. **21**, 167; 1882) oder besser die unten angegebenen von Schloesser für eine Anzahl von Normalflüssigkeiten ausgearbeiteten Tabellen benutzen.

Tabelle III

zur Reduktion des bei der Temperatur t beobachteten Volumens von Titrierflüssigkeiten auf die Normaltemperatur 15° C.

° C	Wasser und n/10 Lösungen	n/1 H Cl	n/1 Oxalsäure	n/1 H_2SO_4	n/1 H NO_3	n/1 Na_2CO_3	n/1 Na OH
5	+ 0·60	+ 1·26	+ 1·33	+ 1·94	+ 2·00	+ 2·03	+ 2·18
6	0·60	1·18	1·25	1·79	1·84	1·87	1·99
7	0·59	1·10	1·16	1·63	1·68	1·69	1·80
8	0·56	1·00	1·05	1·46	1·50	1·50	1·60
9	0·52	0·88	0·94	1·28	1·31	1·31	1·39
10	+ 0·46	+ 0·76	+ 0·81	+ 1·09	+ 1·11	+ 1·11	+ 1·18
11	0·40	0·63	0·67	0·89	0·91	0·90	0·96
12	0·32	0·48	0·52	0·68	0·69	0·69	0·73
13	0·22	0·33	0·35	0·46	0·46	0·47	0·50
14	+ 0·12	+ 0·17	+ 0·18	+ 0·23	+ 0·23	+ 0·24	+ 0·25
15	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
16	— 0·13	— 0·18	— 0·20	— 0·24	— 0·25	— 0·24	— 0·25
17	0·27	0·36	0·40	0·49	0·50	0·49	0·51
18	0·42	0·56	0·61	0·75	0·76	0·75	0·78
19	0·59	0·76	0·82	1·02	1·03	1·02	1·05
20	— 0·76	— 0·97	— 1·05	— 1·30	— 1·30	— 1·29	— 1·33
21	0·95	1·19	1·29	1·58	1·58	1·57	1·62
22	1·14	1·41	1·54	1·86	1·87	1·85	1·92
23	1·35	1·64	1·80	2·15	2·17	2·14	2·23
24	1·56	1·88	2·07	2·45	2·47	2·44	2·54
25	— 1·79	— 2·14	— 2·34	— 2·76	— 2·78	— 2·75	— 2·85
26	2·02	2·40	2·62	3·08	3·10	3·06	3·17
27	2·27	2·67	2·90	3·41	3·43	3·38	3·50
28	2·52	2·95	3·19	3·75	3·76	3·70	3·83
29	2·78	3·23	3·49	4·09	4·10	4·04	4·17
30	— 3·06	— 3·52	— 3·82	— 4·43	— 4·44	— 4·38	— 4·62

Zur Korrektion für die Ablesungen bei Temperaturen des Wassers unter und über 15° dient obige von Schloesser (Chem.-Ztg. **29**, 509; 1905) berechnete Tabelle, gegründet auf den Ausdehnungskoeffizienten des Glases = 0,000 027 und die von der phys.-techn. Reichsanstalt gegebenen Werte für die Ausdehnung des Wassers. Hiernach nehmen die verschiedenen Lösungen, die bei t° einen auf 15° justierten Literkolben bis zur Marke füllen, bei 15° einen Raum

ein von 1000 ccm mehr (+) oder weniger (—) den in Tabelle S. 44 angegebenen Beträgen ausgedrückt in ccm. Man habe z. B. in einem auf 15° justierten Literkolben bei 22° eine n/1 NaOH angesetzt, dann würde die Lösung bei 15° einen um 1,92 ccm kleineren Raum einnehmen; man müßte also, um normale Konzentration herzustellen, noch 1,92 ccm Wasser zusetzen. Oder man habe aus einer Bürette bei 20° 34,75 ccm n/1 NaOH verbraucht, so würden diese bei der Normaltemperatur einen Raum von $34{,}75 - \frac{34{,}75 \times 1{,}33}{1000} = 34{,}70$ ccm eingenommen haben.

Meßinstrumente für Gase.

Wir kommen nun zu den Vorschriften über die Justierung von Meßinstrumenten für Gase. Man muß hier unterscheiden zwischen Apparaten für die eigentliche Gasanalyse, bei denen nur relative Messungen erforderlich und solchen für die Gasvolumetrie, bei denen absolute Gasmessungen nötig sind. Ferner muß man unterscheiden, ob das Gas durch Wasser oder durch Quecksilber abgesperrt wird (bei Nitrometern kommt auch Schwefelsäure in Betracht), und muß der Meniskuskorrektion für die Sperrflüssigkeiten Rechnung tragen, falls die Ablesungen an Stellen mit ungleichen Röhrendurchmessern fallen.

Über die Ermittlung des Rauminhalts gasanalytischer Geräte liegen Anweisungen von Bunsen (Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 55 u. ff.), Berthelot (Traité pratique de l'analyse des gaz 1906, S. 215—217), Göckel (Chem.-Ztg. **29**, 195; 1902); Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 305; 1906) und von Schloesser und Grimm (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 201; 1907) vor. Diese letztere Abhandlung, welche aus den von der Normal-Eichungskommission durchgeführten Untersuchungen entstanden ist, soll hier besonders berücksichtigt werden. Die Verfasser ermitteln neuerdings die einfachen Meniskuskorrektionen für Wasser und Quecksilber (die von den oben zitierten Autoren ebenfalls gemessen wurden) und zwar sowohl ihrem Volum nach in ccm wie in mm, nämlich als Höhe eines Zylinders vom Durchmesser des betr. Rohres (s. Tab. S. 56).

Nach Schloesser und Grimm wird die Prüfung gasanalytischer Apparate in folgender Weise vorgenommen:

1. Bei Geräten auf Ausguß für benetzende Flüssigkeiten, z. B. der Hempelschen Bürette, die bei der Prüfung dieselbe Lage haben wie beim Gebrauche, geschieht die Prüfung wie bei maßanalytischen Geräten nach S. 51. Man läßt bis einige mm oberhalb der Marke die Flüssigkeit ab, nimmt dann aber die Einstellung nicht nach einer bestimmten Zeit vor, sondern beobachtet den Nachlauf so lange, bis er konstant geworden ist, und stellt dann auf die Marke ein. Den Ablauf bewirkt man durch eine an das Rohr vermittels eines möglichst kurzen und elastischen Schlauchs angesetzte Spitze. Die Ablauföffnung der Spitze muß möglichst eng sein, weil bei langer Auslaufzeit

Meniskuskorrektionen für Quecksilber und Wasser.

Durchmesser	Quecksilber Korrektion		Wasser Korrektion		Durchmesser
mm	in ccm	in mm	in ccm	in mm	mm
1	0·001	0·76			
2	2	54			
3	3	40	0·006	0·85	3
4	4	32	10	80	4
5	0·006	0·33	0·015	0·76	5
6	12	41	22	77	6
7	20	53	30	78	7
8	29	58	41	81	8
9	38	60	53	83	9
10	0·048	0·61	0·067	0·85	10
11	57	60	83	87	11
12	66	59	102	90	12
13	76	57	123	93	13
14	86	56	145	94	14
15	0·096	0·54	0·168	0·95	15
16	106	53	193	96	16
17	116	51	220	97	17
18	127	50	249	98	18
19	137	49	280	99	19
20	0·148	0·47	0·312	0·99	20
21	159	46	345	1·00	21
22	170	45	379	1·00	22
23	182	44	411	0·99	23
24	193	43	441	97	24
25	0·205	0·42	0·469	0·96	25
26	216	41	495	93	26
27	228	40	521	91	27
28	240	39	545	89	28
29	253	38	568	86	29
30	0·265	0·37	0·590	0·83	30

der Bürette der Nachlauf schneller beendet ist als bei kurzer. Die weitere Berechnung und Manipulation erfolgt, wie auf S. 43 geschildert ist.

2. Bei den für Quecksilber justierten Geräten, die meist bei der Prüfung die umgekehrte Lage haben wie beim Gebrauche, ist die Meniskuskorrektion zu berücksichtigen. Man bestimmt zunächst den Durchmesser des Geräts entweder durch direkte Messung wie bei Eudiometern, oder man begnügt sich, wenn keine besondere Genauigkeit erforderlich ist, mit der Messung des äußeren Durch-

Doppelte Meniskuskorrektion des Quecksilbers in mg.

Durchmesser mm	·0	·1	·2	·3	·4	·5	·6	·7	·8	·9
3	76	79	82	85	88	91	94	97	101	104
4	108	113	118	123	129	135	141	148	156	165
5	174	183	193	204	215	228	243	259	276	294
6	314	336	359	382	406	430	454	478	502	526
7	550	574	598	623	647	671	695	719	744	768
8	792	817	841	866	890	915	940	964	989	1013
9	1038	1063	1088	1113	1138	1163	1188	1213	1238	1263
10	1288	1313	1338	1364	1389	1414	1439	1464	1490	1515
11	1540	1566	1591	1617	1642	1668	1694	1719	1745	1770
12	1796	1822	1848	1874	1900	1926	1953	1979	2005	2031
13	2058	2084	2111	2138	2165	2192	2218	2245	2272	2299
14	2326	2353	2380	2407	2434	2461	2488	2515	2542	2569
15	2596	2624	2651	2679	2706	2734	2762	2789	2817	2844
16	2872	2900	2928	2956	2984	3012	3040	3068	3096	3124
17	3152	3180	3209	3237	3266	3294	3322	3351	3379	3408
18	3436	3465	3494	3522	3551	3580	3608	3637	3666	3695
19	3724	3753	3782	3812	3841	3870	3899	3928	3957	3987
20	4016	4046	4076	4105	4135	4165	4195	4225	4254	4284
21	4314	4344	4374	4404	4434	4464	4494	4524	4554	4584
22	4614	4645	4675	4706	4736	4767	4798	4828	4859	4889
23	4920	4951	4982	5013	5044	5075	5106	5137	5168	5199
24	5230	5261	5293	5324	5356	5387	5418	5450	5481	5513
25	5544	5576	5608	5640	5672	5704	5736	5768	5800	5832
26	5864	5896	5928	5960	5992	6024	6057	6089	6121	6153
27	6185	6218	6251	6284	6317	6350	6383	6416	6449	6482
28	6515	6548	6581	6614	6647	6680	6713	6746	6779	6812
29	6845	6879	6912	6946	6979	7013	7047	7081	7115	7148
30	7182									

messers und macht für die Glasdicke einen Abzug von 1 mm bei kleineren, 1,5 mm bei größeren Durchmessern. Für den gefundenen inneren Durchmesser ist dann die Meniskuskorrektion zu berechnen. Die obige Tabelle gibt diese Korrektion, nach Zehntelmillimeter fortschreitend, in mg an, wobei die angeführten Zahlen die doppelte Meniskuskorrektur des Quecksilbers für alle praktisch in Betracht kommenden Temperaturen bedeuten. Die Berücksichtigung der doppelten Meniskuskorrektionen geht aus folgendem hervor: Die Kenntnis des einem gewissen Gewichte Flüssigkeit entsprechenden Volumens reicht zur Ermittlung des Rauminhalts dann nicht aus, wenn, wie hier notwendig, das betreffende Gerät bei der Prüfung die umgekehrte Lage hat wie beim Gebrauche.

Ein Eudiometer möge z. B. bei der Prüfung, wobei sein geschlossenes Ende sich unten befindet, bis zu einer Marke 5 ccm Quecksilber fassen. Würde nun im praktischen Gebrauche, bei dem das o f f e n e Ende des Rohres unten ist, das Quecksilber bis zu derselben Marke durch ein Gas verdrängt werden, so würde letzteres, wie die Fig. 28 und 29 zeigen, einen um das doppelte Volumen des Meniskus größeren Raum einnehmen als 5 ccm.

Man spannt nun das Gerät umgekehrt in ein Stativ, verbindet das Ansatzrohr des Hahnes durch einen starken Kautschukschlauch mit einem Trichter und läßt durch diesen zunächst so viel Quecksilber eintreten, daß n u r die Hahnbohrung gefüllt ist. Etwa im Rohrstutzen des Hahnes haften gebliebene Quecksilbertröpfchen werden entfernt. Hierauf stellt man das Gerät auf die rechte Schale der Wage oder hängt es unter diese, nachdem man die Wage auf ein geeignetes Gestell gebracht hat, und legt auf die rechte Schale so viel Gramm, als nach der Tabelle S. 59 der Quecksilberfüllung des Gesamtinhalts entsprechen, und tariert aus. Hierauf spannt man das Gerät wieder in das Stativ und läßt das Quecksilber bis zur untersten zu prüfenden Marke eintreten, wobei man darauf achtet, daß der Meniskus steigend seine richtige Lage einnimmt, hängt das Gerät wieder unter die rechte Schale der Wage und nimmt von dieser so lange Gewichte ab, bis Gleichgewicht hergestellt ist.

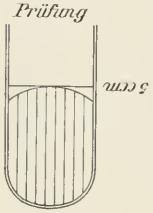


Fig. 28.

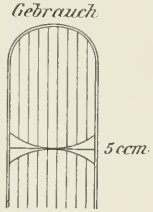


Fig. 29.

Der Gesamtinhalt des Geräts möge 50 ccm, die Normaltemperatur 15°, die Temperatur des Quecksilbers 19,7° betragen. Das Meßrohr des Gefäßes habe drei verschieden weite Durchmesser, die zu 7,2, 24,8, und 16,5 mm bestimmt sein mögen; die Meniskuskorrektionen wären demnach nach Tabelle (S. 57) 598, 548 1,3012 mg. Man wolle im engsten Rohre den Abschnitt 3 ccm, im mittleren den zu 10 ccm und im obersten den zu 50 ccm bestimmen. Dann tariert man zweckmäßig mit 680 g (dem auf eine runde Zahl gebrachten Sollgewicht von 50 ccm Quecksilber) aus. Die Wägung des bis zu den genannten Punkten gefüllten Geräts möge bzw. 39,875, 272,458, 677,025 g als Gewicht des Quecksilbers ergeben haben. In der Gebrauchslage hätte dann das Gewicht um den Wert der oben angeführten Meniskuskorrektionen (Tabelle S. 57) mehr, also bzw. 40,473, 277,939, 680,037 g betragen, während das Sollgewicht nach Tabelle S. 59 bzw. 40,649, 270,990, 677,476 g ausmacht. Die betreffenden Räume fassen demnach bzw. 0,176 g zu wenig, 6,949 g und 2,561 g zu viel, d. h. sie sind um 0,01 ccm zu klein bzw. 0,51 ccm und 0,19 ccm zu groß.

Die Prüfung der für Quecksilber justierten Geräte, namentlich wenn sie mit einem Hahne versehen sind, läßt sich auch mit Wasser unter Benützung der für maßanalytische Geräte bestimmten Tabellen

Tabelle VI.

Gewicht eines ccm Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen, Normaltemperatur 15°.

°C	·0	·1	·2	·3	·4	·5	·6	·7	·8	·9	
15	13·5593	13·5591	13·5589	13·5587	13·5585	13·5583	13·5581	13·5579	13·5577	13·5575	15
16	573	570	568	566	564	562	560	558	556	554	16
17	552	550	547	544	543	541	539	537	535	533	17
18	531	529	527	525	522	520	518	516	514	512	18
19	510	508	506	504	502	499	497	495	493	491	19
20	13·5489	13·5487	13·5485	13·5483	13·5481	13·5479	13·5476	13·5474	13·5472	13·5470	20
21	468	466	464	462	460	458	456	453	451	449	21
22	447	445	443	441	439	437	435	433	431	429	22
23	427	424	422	420	418	416	414	412	410	408	23
24	406	403	401	399	397	395	393	391	389	387	24
25	13·5385	13·5383	13·5381	13·5378	13·5376	13·5374	13·5372	13·5370	13·5368	13·5366	25
26	364	362	360	358	355	353	351	349	347	345	26
27	343	341	339	337	335	332	330	328	326	324	27
28	322	319	318	316	314	312	310	307	305	303	28
29	301	299	297	295	293	291	289	287	285	282	29

ausführen. Bei dieser Prüfung bildet sich wie die Figur 30 zeigt der Meniskus des Wassers in derselben Lage aus wie der des Quecksilbers im Gebrauche. Man findet deshalb, da der Meniskus des Wassers ein größeres Volum hat als der des Quecksilbers, den geprüften Abschnitt um die Differenz der einfachen Meniskuskorrektionen: Wasser minus Quecksilber zu groß. Diese Differenzen sind in der untenstehenden Tabelle unter ΔC_M angegeben. Hätte man demnach bei der Prüfung des vorerwähnten Geräts mit Wasser das Intervall 20 ccm zu 20,774 ccm gefunden, so würde beim Gebrauche mit Quecksilber das Gas einen Raum von 20,774 — 0,261 = 20,51 ccm einnehmen.

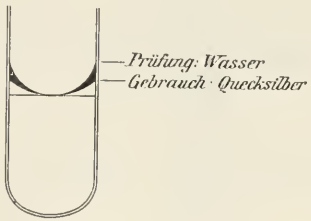


Fig. 30.

Die Forderung, genau 100 ccm oder sonst ein bestimmtes Volum zwischen zwei Gashähnen einzuschließen, wie z. B. bei der Winklerschen Gasbürette, ist in der Praxis nie genau zu erfüllen, und sollte deshalb der richtige Wert auf der Bürette vermerkt sein.

Gasmeßröhren mit Millimeter-Teilung, wie sie von Bunsen ausschließlich verwendet wurden, lassen sich natürlich für alle Gebrauchstemperaturen und Sperrflüssigkeiten anwenden, müssen aber für jeden Fall besonders kalibriert und mit einer entsprechenden Tabelle verwendet werden. Sie kommen in der technischen Analyse kaum in Betracht.

Differenz der einfachen Meniskuskorrektionen von Wasser gegen Quecksilber in ccm.

Durchmesser mm	ΔC_M	Durchmesser mm	ΔC_M	Durchmesser mm	ΔC_M
3	3	13	46	23	229
4	6	14	59	24	247
5	9	15	72	25	264
6	10	16	88	26	279
7	10	17	104	27	293
8	11	18	123	28	305
9	15	19	143	29	315
10	20	20	164	30	324
11	27	21	187		
12	36	22	208		

Instrumente für Maßanalyse.

Diese, also Meßkolben, Meßzylinder, Pipetten, Büretten sind jedem technischen Chemiker bekannt. Eine ausführliche Beschreibung ihrer verschiedenen Formen mit zahlreichen Abbildungen findet sich

als erster Abschnitt des Mohr-Classenschen Lehrbuches der chem.-analyt. Titriermethode. Hier seien nur einige für technische Laboratorien speziell beachtenswerte Punkte hervorgehoben.

Von den verschiedenen Arten von Büretten ist die zugleich billigste und zweckmäßigste diejenige mit Glasstäbchenverschluß ohne metallenen Quetschhahn, wie sie in Fig. 31 gezeigt ist.

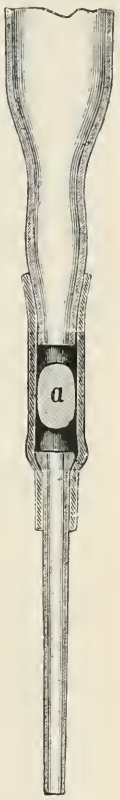


Fig. 31.

Beim Zusammendrücken an der Stelle, wo das Glasstäbchen *a* liegt, nimmt das Kautschukrohr die in Fig. 32 gezeigte Form an, läßt also an beiden Seiten Kanäle für die Flüssigkeit. Man erlangt bald damit solche Übung, daß man beliebig schnell oder langsam auslaufen lassen kann. (Einen auf ähnlichem Prinzipe beruhenden Bürettenverschluß beschreibt Kippenberger, Chem.-Ztg. **27**, 1255; 1903.) Diese gar nichts kostende Vorrichtung ist viel dauerhafter als alle die verschiedenen Formen von Quetschhähnen nebst den dazu gehörigen Kautschukröhren. Wäre Mohr statt auf seinen Quetschhahn auf diese (erst viel später erfundene) Form gekommen, so hätte er sie gewiß mit noch größerem Eifer und Erfolg als seinen Quetschhahn verbreitet. Man kann sogar dieselbe Form von Abschlüssen für gasanalytische Zwecke brauchen, besonders bei Orsat-Apparaten, statt der teuren und zerbrechlichen Glashähne.

Von den für Permanganat- und Jodlösung doch nicht entbehrlichen Glashahnbüretten sind nur diejenigen mit seitlichem Hahn brauchbar.

Das Ablesen der Büretten kann für die Betriebskontrolle in Fabriken meist ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erfolgen. Für genauere Laboratoriumsarbeit sind jedoch solche unerläßlich. Hiervon seien folgende angeführt.

Fig. 32.

Um bei den für feinere Arbeiten gebräuchlichen Büretten, z. B. den 50 ccm haltenden, in $^1/_{10}$ ccm geteilten, noch mit einiger Sicherheit auf 0,01 ccm ablesen zu können, werden viele besser eine Lupe zu Hilfe nehmen; Kurzsichtige brauchen dies meist nicht. Derartige Lupen, welche zur Ablesung von Beckmann-Thermometern verwendet werden, sind an der Bürette verschiebbar anzubringen. Sie besitzen ein Fadenkreuz, welches auf den tiefsten Punkt des Meniskus eingestellt wird, wobei die scharfe Einstellung durch Beleuchtung des Gesichtsfeldes durch ein passend angebrachtes Glühlämpchen ermöglicht wird (s. Zeller, Chem.-Ztg. **31**, 115; 1907).

Es wird nötig sein, zwei Quellen von Unsicherheit zu vermeiden, nämlich die verschwommene Grenze zwischen Luft und Flüssigkeit und den Parallaxenfehler. Die erstere wird allgemein dadurch ver-

mieden, daß man die untere Begrenzungslinie des schwarzen Meniskus als Norm annimmt, was allerdings bei dunkleren Flüssigkeiten (Chamäleonlösung) nicht angeht. Diese Linie wird viel schärfer begrenzt, wenn man das Licht von unten dadurch abhält, daß man ein Blatt schwarzes Papier mit der Oberkante einige Millimeter unter den Meniskus hält. Allenfalls kann man dies sogar durch die geschlossenen Finger der Hand ersetzen. Eine besondere Beleuchtung des oberen Teiles ist kaum erforderlich. Statt des schwarzen Papieres verwendet G. Bergmann (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 853; 1898) eine geschwärzte Holzklammer mit Griff, die auf die Bürette von der Seite her aufgesteckt wird; er fügt dazu noch eine darauf aufgeschraubte Platte von mattweißem Glase. Schellbach versieht die Büretten mit zwei schmalen, weißen Längsstreifen an der Hinterwand, wodurch an der Meniskusgrenze eine feine Spitze entsteht, die man zum Ablesen verwendet. Dem Schellbachschen Streifen ähnliche Ablesevorrichtungen werden von Brendler im D.R.P. 178 137 und von Kusnezow (Zeitschr. f. anal. Chem. **46**, 515; 1907) angegeben.

Die zweite Unsicherheit entsteht durch die Parallaxe. Wenn man das Auge nicht ganz genau in der Ebene des Meniskus hält, wird die Ablesung um mehrere Hundertstel eines ccm zu hoch oder zu niedrig ausfallen können. Dies wird wegfallen, wenn man für die Ablesung eine kreisförmige Marke benutzt, die als ein einfacher Strich erscheinen wird, wenn sich das Auge genau in derselben Ebene befindet. Zu diesem Zwecke sind von Erdmann, Beutell, Prinzl, Rey und Diethelm Schwimmer konstruiert worden, deren Beschreibung sich in der 5. Auflage dieses Werkes, S. 57 u. ff., findet. Die Anwendung dieser Schwimmer ist wegen ihrer Unzuverlässigkeit nicht zu empfehlen (Kreitling, Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 829, 990: 1900 und **15**, 4; 1902).

Die Kaiserliche Normal-Eichungs-Kommission verwirft sie ebenfalls und will die Schwimmer dadurch ersetzen, daß nach ihren Vorschriften die Marken für die Teilungen die Bürette entweder voll oder zu $^3/_5$ oder $^1/_2$ umfassen; man muß dann die Bürette so stellen, daß sich die Marken an der linken Seite befinden, vorn und hinten sichtbar sind und bei richtiger Haltung des Kopfes an der Ablesungsstelle nur als ein Strich erscheinen. Hierdurch wird allerdings der Zweck erreicht, die Parallaxe zu vermeiden; aber erstens bleibt hier die Unsicherheit der Meniskusablesung bestehen, die man eben bei allen Büretten durch irgend eine Art Blende vermeiden muß, und zweitens kommen solche Büretten teuer zu stehen (ca. 1,50 bis 2 M. teurer als gewöhnliche Büretten von gleicher Genauigkeit). Wo es auf die Kosten nicht ankommt, sind diese Büretten in der Tat recht empfehlenswert, obwohl ihnen zuweilen auch Ermüdung des Auges vorgeworfen wird, was von Schloesser bestritten wird.

Die beste Lösung der Aufgabe, sowohl die Parallaxe zu vermeiden, wie eine schärfere Ablesung herbeizuführen, wird nach den bisherigen Erfahrungen durch die von Dr. H. Göckel (Chem.-Ztg. **27**, 1036; 1903)

konstruierte Visierblende, Fig. 33, gegeben, welche sowohl Schwimmer wie Ringmarken entbehrlich macht. Sie beruht auf ganz ähnlichem Prinzip wie die Klammern von Bergmann (S. 62) und wird wie diese 2—3 mm unterhalb der tiefsten Stelle des Meniskus auf die Bürette geklemmt, was infolge der von Göckel gewählten Querschnittsform bei Röhren von 9—20 mm Durchmesser mit einer und derselben Klammer angeht, so daß dieses System zugleich das denkbar billigste ist. Die schwarze Klammer blendet das überflüssige Licht ab und erzeugt eine sehr scharfe, schwarze Grenzlinie. Nötigenfalls kann man, besonders bei nicht ganz gutem Lichte, auch ein Blatt weißes Papier hinter die Bürette halten, um die Einteilung besser zu beleuchten, oder kann ein solches mit einem Reißnagel an der Klammer befestigen, was die zerbrechliche matte Scheibe Bergmanns vollständig ersetzt. Das Neue an der Göckelschen Blende ist die Vermeidung der Parallaxe dadurch, daß die Öffnung der Blende genau senkrecht zu deren Horizontalflächen geführt ist. Angeschraubte Metallscheibchen bewirken, daß beim Öffnen und Schließen der Blende

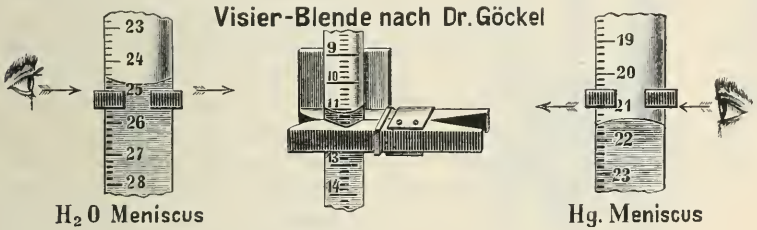


Fig. 33.

deren Bewegung stets in derselben Ebene erfolgt. Man braucht also, um die Parallaxe zu vermeiden, nur das Auge in solche Höhe zu bringen, daß die Vorder- und Hinterkante der oberen Blendenfläche sich decken. Bei einem Quecksilbermeniskus wird, wie die Figur zeigt, derselbe Zweck erreicht, indem man die Blende 2—3 mm über demselben anlegt. Die Göckelsche Blende hat sich in vielen Laboratorien ausgezeichnet bewährt und hat auch für gewöhnliche Büretten mit kurzen Strichen die Anwendung von Schwimmern vollkommen entbehrlich gemacht. Sie wird auch bei undurchsichtigen Lösungen (Permanganat) zur Vermeidung der Parallaxe angewendet, obwohl man hier natürlich keinen Meniskus sieht. Die Büretten, Pipetten und andere Meßgefäße müssen vor ihrer Anwendung einer guten Reinigung unterzogen werden, worüber das S. 51 Gesagte zu berücksichtigen ist. Über Berücksichtigung der Ablaufzeit wird auf S. 46 verwiesen.

Verschiedene Flüssigkeiten verursachen verschiedene Benetzung des Glases, weshalb dann beim Ablaufen verschiedene Volumina erhalten werden. Hierüber haben Jul. Wagner (a. a. O. S. 13) und Schloesser und Grimm (Chem.-Ztg. **30**, 1071; 1906) Versuche angestellt. Bei n/10-Lösungen (ausgenommen Jodlösung und

Silbernitratlösung) fallen die Fehler, die durch Zähigkeit, Adhäsion und Kapillarität verursacht werden, außer Betracht, ebenso bei n/1-Lösungen (ausgenommen n/1 Na_2CO_3-Lösung). Größere Differenzen sind bei alkoholischen Flüssigkeiten und Schwefelsäure erwiesen worden. Bei 96 proz. Schwefelsäure flossen aus einer 100 ccm-Pipette 442 cmm und aus einer 10 ccm-Pipette 85 cmm weniger aus als Wasser. Ebenso ist der Fehler bei konzentrierten laugenhaften Lösungen in Rücksicht zu ziehen. Durch Veränderungen der Wartezeit lassen sich sogar derartige negative Abweichungen in positive umwandeln. Allgemeine Regeln über die erforderliche Wartezeit lassen sich nicht geben, da diese von der Auslaufzeit und Art der Flüssigkeit abhängt und deshalb für jede Flüssigkeit und Pipette besonders ermittelt werden müßte. Um dies zu umgehen, benutze man bei genauen Analysen Pipetten mit zwei Marken auf Einguß und Ausguß. Man benützt bei Abmessung der konzentrierten Flüssigkeit die Marke auf Einguß und spült nach vollzogenem Ablauf sorgfältig mit Wasser nach.

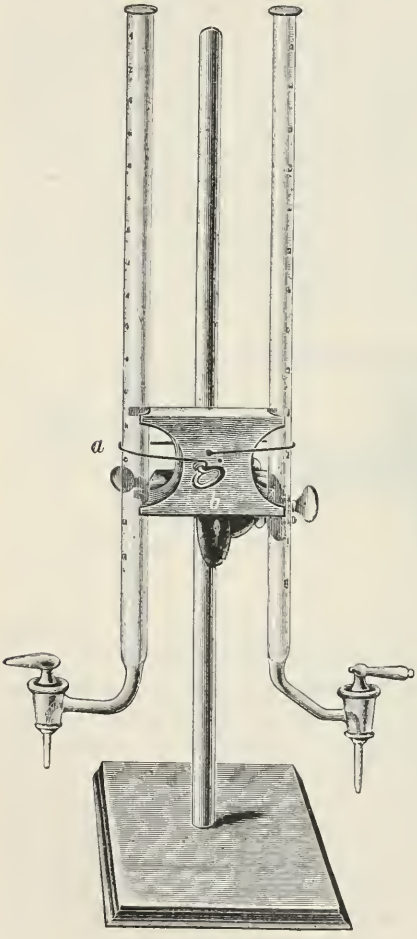


Fig. 34.

Von Büretten-Stativen und Haltern wird man in technischen Laboratorien wohl keine der komplizierten Formen, sondern nur die einfachen und billigen verwenden, namentlich diejenigen, bei denen eine größere Anzahl von Büretten nebeneinander aufgestellt werden kann. Sehr nötig ist es, solche Formen zu wählen, bei denen nicht ein Teil der Teilung durch den Halter verdeckt wird. Eine äußerst einfache und billige Form von Haltern zeigt Fig. 34[1]). Die Bürette liegt einerseits in den halbrunden Ausschnitten des Holzes und wird

[1]) Lunge hat diese Form in amerikanischen Laboratorien gesehen und C. Desaga in Heidelberg veranlaßt, sie anzufertigen.

an diese durch die Darmseite *a* vermittels des drehbaren Stiftes *b* angepreßt. Durch Drehung von *b* kann man *a* so weit auslassen, daß man die Bürette leicht hinein- oder herausnehmen kann.

Sehr allgemein verwendet man in technischen Laboratorien Büretten mit Vorrichtung zum Füllen von unten mittels eines unten angeschmolzenen Seitenröhrchens oder (was sich an jeder gewöhnlichen Bürette anbringen läßt) mittels eines zwischen das untere Ende der Bürette und die Auslaufsspitze eingeschalteten T-Stückes, an dessen Horizontalarm sich ein Kautschukrohr anschließt, das zu einem höher aufgestellten Vorratsgefäß führt (Fig. 35). Durch einen eingeschalteten Quetschhahn oder Glashahn wird nach Bedarf die Bürette von unten gefüllt, was einen augenfälligen Gewinn an Zeit und Reinlichkeit mit sich bringt. Auch für Flüssigkeiten, die nicht mit Kautschuk in Berührung gebracht werden dürfen, ist dieses Füllungsprinzip vorgeschlagen worden, z. B. von Gawalowski (Zeitschr. f. anal. Chem. **24**, 218; 1885), indem man zwischen der Bürette und der Vorratsflasche eine unten an der Bürette angeschmolzene, oben heberförmig in die Flasche eintauchende starre Glasverbindung anbringt. Dies ist aber ein viel zu zerbrechlicher Apparat, der schon bei Erschütterungen des Bodens zu Schaden kommt, und er ist auch darum zu verwerfen, weil es dabei fast unmöglich ist, eine Bedingung zu erfüllen, die allerdings auch sonst wohl oft vernachlässigt werden mag, deren genaue Beachtung aber unbedingt vorgeschrieben werden muß. Man muß nämlich, gleichviel ob man eine stehende Nachlaufvorrichtung besitzt, oder ob man die Büretten von Hand auffüllt, die Vorratsflaschen für Normallösungen mindestens einmal täglich, am besten bei Beginn der Tagesarbeit, gut umschütteln, um das aus der Flüssigkeit abdunstende Wasser, das sich im oberen leeren Teile des Gefäßes kondensiert, wieder mit der Lösung zu vereinigen. Daß man das Vorratsgefäß, wenn es in der oben beschriebenen Weise mit der Bürette zum Nachlaufen verbunden ist, durch Röhren mit Chlorcalcium Ätzkali usw. nach außen abschließen oder (was weniger bequem ist) daraus ein Rohr oben in die Bürette zurückführen muß, um Veränderung durch Verdunsten von Wasser, Anziehung von Kohlensäure oder Sauerstoff u. dgl. zu vermeiden, versteht sich von selbst. Man übersehe auch nicht, jedesmal vor dem ja nur in größeren Zeiträumen nötigen Auffüllen des kleineren, zum Speisen der Büretten dienenden Gefäßes das große Vorratsgefäß, in dem die Hauptmenge der Normallösung aufbewahrt wird, und das häufig 50 l und mehr faßt, trotz der dadurch verursachten Mühe ebenso, wie oben für das kleinere Gefäß vor-

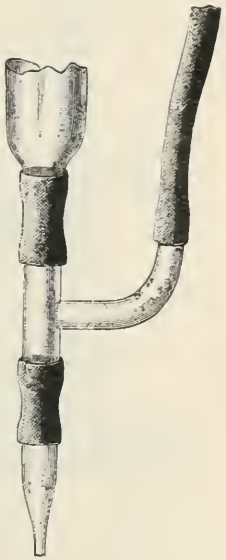


Fig. 35.

geschrieben, umzuschütteln. Bei Anordnung der bekannten eisernen Säureballonständer kann man dies ohne Hilfe allein ausführen.

Für recht viele Zwecke sind die u. a. von O. Knöfler konstruierten Apparate sehr gut zu verwenden, bei denen die Bürette auf der Vorratsflasche selbst steht und durch Einblasen mittels eines Gummiballes von unten gefüllt wird. Die Apparatenhandlungen führen verschiedene Formen dieser Apparate. Hierbei kann man auch Berührung mit Kautschuk ausschließen, ohne das Umschütteln der Flasche unmöglich zu machen.

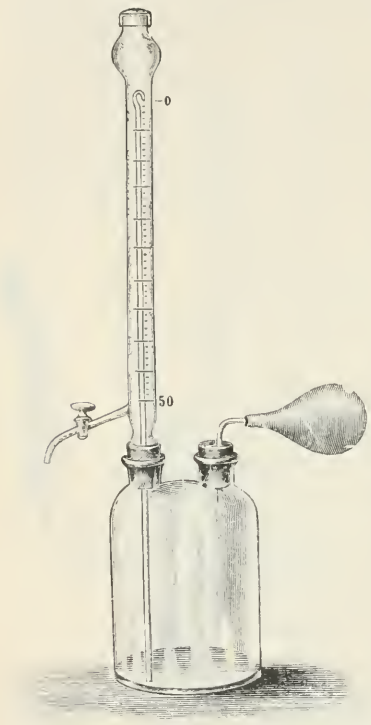


Fig. 36.

Sehr gut kann man damit auch eine (ebenfalls in den Handlungen in verschiedenen Ausführungsarten vorhandene) Überlaufvorrichtung verbinden, bei denen man nicht auf den Nullpunkt einzustellen braucht, weil dieser durch das Oberende der Bürette selbst gebildet wird, und das beim Einfüllen Überlaufende immer wieder in das Gefäß zurückläuft. Fig. 36 zeigt eine solche Form (von Paul Altmann in Berlin); eine andere werden wir sofort bei den Pipetten kennen lernen.

Es wird eine große Anzahl verschiedener Ausführungsformen von Büretten und Titrierapparaten im Handel angepriesen, die sich meist durch höheren Preis und komplizierte Bauart auszeichnen und vor den einfachen Instrumenten keine wesentlichen Vorteile besitzen. Göckel (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 99; 1906) beschreibt eine Bürette zum Titrieren heißer Lösungen. Für Massentitrationen ist ein komplizierter Apparat von Frings (Chem. Zentr.-Blatt **1904**, I, 606) angegeben worden; Iwanow, (Chem. Zentr.-Blatt **1905**, I, 1430) empfiehlt eine Doppelbürette mit gemeinsamen Hahn, die für Rücktitrieren sich gut eignet.

Pipetten.

Über in kleinere Einheiten eingeteilte Meßpipetten ist hier weiter nichts zu sagen, und ist nur auf S. 46 zu verweisen, was die Art ihres Gebrauches betrifft. Man braucht selten solche Pipetten in größeren Dimensionen, meist nur 1 ccm (in $^1/_{100}$ geteilt), 2 ccm (in

$^1/_{50}$ geteilt) und 5 ccm, allenfalls 10ccm (in $^1/_{20}$ oder $^1/_{10}$ geteilt). Da sie meist zur Abmessung der zu analysierenden Lösung dienen, so ist auf ihre Richtigkeit besonderes Gewicht zu legen.

Die von O. Bleier (Chem.-Ztg. **21**, 1028; 1897) angegebenen Meßgefäße, von denen Fig. 37 die Meßpipette zeigt, sollen mittels einer und derselben Pipette, sagen wir Mengen bis 50 ccm in beliebigen Größen ausfließen lassen, je nachdem man die Punkte *b*, *c*, *d*, *e* oder als *f* Nullpunkte annimmt. Zwischen *b*—*c*, *c*—*d*, *d*—*e*, *e*—*f* müssen immer ganz genau 10 ccm enthalten

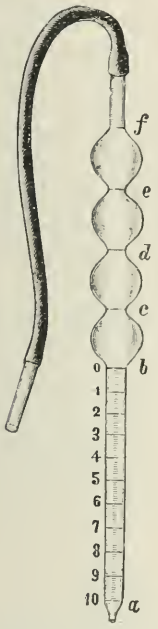


Fig. 37.

Fig. 38.

Fig. 39.

sein und die Verbindungsröhrchen nicht zu weit sein, sonst würde dieses recht sinnreiche Prinzip keinen praktischen Wert haben.

Über die Art des Gebrauches von Vollpipetten sei auf S. 47 verwiesen. Man verwendet „Pipetten auf Abstrich", bei denen nur eine obere Marke vorhanden ist, besser nur für weniger wichtige Zwecke, namentlich Betriebsanalysen; da, wo es auf möglichst große Genauigkeit in der Abmessung ankommt, bedient man sich lieber der Pipetten, welche auch eine untere Marke besitzen, die am besten gerade über der Verengerung angebracht ist, an der Stelle, bis zu welcher die Pipette bei verdünnten Lösungen von selbst ausläuft, so daß man nicht leicht aus Versehen über diesen Punkt hinauskommen wird. Hierbei wird auch die von Jul. Wagner bei Pipetten mit zwei Marken bemerkte Ermüdung nicht eintreten, auch wenn man die zum Nachlaufen nötige Zeit verstreichen läßt, am besten in der Art, daß man die Pipette bis einige mm über die untere Marke auslaufen läßt, $^1/_4$ Minute wartet (vgl. S. 47), dann bis zur Marke ablaufen läßt und schließlich abstreicht. Man vergesse nicht, ehe man auf die

obere Marke einstellt, die den unteren Teil der Pipette außen benetzende Flüssigkeit mit reinem Wasser abzuspülen.

Da, wo man sehr häufig mit der Pipette eine und dieselbe Menge abzumessen hat, sind die sich selbsteinstellenden Pipetten (Überlauf-Pipetten) sehr angebracht, am meisten da, wo es sich um größere Mengen (50—100 ccm) handelt, aber oft auch in anderen Fällen. Fig. 38 und 39 zeigen solche Pipetten, die natürlich auch in anderen Formen vorkommen. (Siehe u. a. Greiner und Friedrichs, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 465; 1905, Stein, Chem.-Ztg. **30**, 967; 1906, Tschermak, Chem. Zentralbl. **1907**, II, 961.)

Man übersehe nicht, daß das Messen in Pipetten dem Wägen auf einer analytischen Wage an Genauigkeit weit nachsteht. Das gerade für technische Zwecke so sehr gebräuchliche Verfahren, eine größere Menge von Substanz abzuwägen, in einem Meßkolben aufzulösen und davon mittels einer Pipette einen aliquoten Teil zur Analyse herauszunehmen, ein Verfahren, dessen große Vorteile für viele Zwecke hier gar nicht erörtert zu werden braucht, ist selbst bei sorgfältiger Kalibrierung der Meßgefäße (ohne eine solche ist es ganz zu verwerfen) in bezug auf die eigentliche analytische Operation nie so genau als die Abwägung einer geringeren Menge von Substanz und direkte Analyse derselben. Allerdings kann letzteres der höhere Grad der Genauigkeit durch die Schwierigkeit, eine gute Durchschnittsprobe in kleinem Maßstabe zu erhalten, wieder mehr als aufgewogen werden.

Qualität des Glases für Maßanalyse.

Es ist sehr wichtig, auf diese zu achten, und zwar nicht allein auf das für die Meßinstrumente (Büretten, Kolben usw.) verwendete Glas, worin man ja vom Hersteller der Instrumente abhängig ist, sondern ganz ebenso auf das Material der beim Titrieren angewendeten Bechergläser und Kolben. Es ist längst bekannt, daß viele Gläser schon durch destilliertes Wasser, noch mehr aber durch Alkalien langsam angegriffen werden und sowohl Kieselsäure wie auch Alkali abgeben. (Vgl. Kohlrausch, Lehrb. d. praktischen Physik **1901**, S. 30, Haber und Schwenke, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 143; 1904, Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 233; 1907.) Gegen Säuren leisten sie viel mehr Widerstand. Früher kam es oft vor, daß Büretten, in denen Natronlauge längere Zeit stand, Risse bekamen; neuerdings scheint dies weniger vorzukommen. Doch wird man alkalischen Normalflüssigkeiten, die in gewöhnlichem Glase längere Zeit gestanden haben, nicht ohne Nachprüfung trauen können.

Ungleich stärker ist der Angriff auf das Glas beim Erhitzen. Schon aus diesem Grunde ist die größere Schärfe des Farbenwechsels bei Phenolphtalein und Lackmus gegenüber Methylorange in sehr vielen Fällen in der Praxis ganz trügerisch; denn da man bei den erstgenannten Indikatoren längere Zeit kochen muß, um die Kohlensäure

auszutreiben, so wird, wenn man dies in Gefäßen aus gewöhnlichem Glase tut, leicht die Titration einen merklich zu hohen Alkaligehalt ergeben. Hiergegen kann man sich durch Anwendung von Porzellangefäßen oder, wenn auch keineswegs vollständig, durch diejenige von besonders zu diesem Zwecke fabrizierten Glassorten (Jenaer Resistenzglas) schützen.

Daß auch neuerdings noch ganz stark alkalisch reagierendes Glas im Handel vorkommt, zeigt eine Mitteilung von C. Liebermann (Berl. Ber. **31**, 1818; 1898).

Bei längerem Kochen von normalen Natriumcarbonatlösungen läßt nicht nur das gewöhnliche Thüringer Glas ganz erhebliche, sondern auch das Jenaer Resistenzglas noch ganz merkliche Mengen von Natron (und Kieselsäure unter Ausscheidung von Calciumsilikat) in Lösung gehen. (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 195; 1904.)

Indikatoren für Acidimetrie und Alkalimetrie.

Diese beiden Operationen gehören zusammen und werden deshalb hier gemeinschaftlich behandelt. Sie beruhen darauf, daß beim Zusammentreffen von sauer und alkalisch reagierenden Lösungen, die aber nicht notwendig freie Säuren oder Alkalien zu enthalten brauchen, ein bestimmter Punkt erreicht wird, bei dem ein der Lösung zugesetzter Indikator seine Farbe ändert.

Die Zahl der vorgeschlagenen Indikatoren ist außerordentlich groß. Die Mehrzahl derselben ist freilich wohl außer von ihren Erfindern nur wenig angewendet worden; viele derselben sind überhaupt gar nicht für genaueres Arbeiten brauchbar, und die allermeisten sind jedenfalls überflüssig, da sie vor den drei gebräuchlichsten gar keine Vorzüge haben. Wir verweisen deshalb auf die Aufzählungen in Mohr-Classens Titriermethode, S. 75—76, in Cl. Winklers Prakt. Üb. in der Maßanal., 3. Aufl., S. 31—36, und die Monographie über Indikatoren von Fr. Glaser (Wiesbaden 1901)[1]. In allgemeinem Gebrauch geblieben sind nur drei Indikatoren, welche für alle Fälle ausreichen: Lackmus, Methylorange und Phenolphtalein. Eigentlich ist auch der Lackmus, obwohl der älteste und früher so gut wie allgemein gebrauchte Indikator, noch entbehrlich (auch nach Clemens Winkler) und tatsächlich in vielen Laboratorien nur in Form von Lackmuspapier im Gebrauche; aber da nicht alle Augen ebenso empfindlich für den Umschlag bei Methylorange wie bei Lackmus sind, so hat schon aus diesem Grunde, abgesehen von der Macht der Gewohnheit, der Lackmus noch immer große Verbreitung.

---

[1]) Eine andere Monographie über Indikatoren ist: A. T. Cohn, Indicators and Test-Papers, 2nd edition, New-York 1902.

Man teilt die Indikatoren gewöhnlich (auch nach Glaser) in drei Klassen ein: 1. solche, die wenig oder fast gar nicht empfindlich gegen schwache Säuren wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Kieselsäure, Borsäure sind, 2. solche von mittlerer Empfindlichkeit und 3. solche, welche gegen die schwächsten Säuren fast ebenso empfindlich wie gegen die stärksten sind. Die Indikatoren der ersten Klasse haben ausgeprägt saure Eigenschaften; sie bilden mit allen, auch mit schwachen Basen Salze, die eine bestimmte Färbung haben, und die nur durch stärkere Säuren zersetzt werden unter Bildung einer anderen Farbe. Sie sind daher gegen Alkalien und starke Säuren empfindlich, gegen schwache Säuren unempfindlich. Hauptrepräsentant: Methylorange, ferner einige andere Azofarbstoffe, wie Tropäolin 00, Kongorot, Benzopurpurin; dann Lackmoid, Cochenille und besonders alkaliempfindlich das Jodeosin und das Methylrot von Rupp und Loose (Ber. **41**, 3905; 1908).

Die dritte Klasse hat sehr schwach sauren, meist nur phenolartigen Charakter; daher werden schon durch die schwächsten Säuren ihre Salze zersetzt. Diese Indikatoren sind sehr empfindlich gegen Säuren, selbst Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, aber weniger empfindlich gegen Basen. Der wichtigste Indikator dieser Klasse ist das Phenolphtalein, daneben Kurkuma, Rosolsäure, Flavescin usw.

Die zweite Klasse bildet den Übergang zwischen beiden; sie ist gegen schwache Säuren schon etwas empfindlich, aber weniger als die dritte, und zeigt gerade deshalb bei den Titrierungen oft allmähliche Übergänge oder solche, die nicht mit der Bildung bestimmter Verbindungen zusammenfallen. Wenn man die bei einer Titration frei werdenden schwachen Säuren wie CO_2 und H_2S durch Kochen entfernen kann, so wirkt diese Klasse wie die erste. Hauptrepräsentant dieser Klasse ist Lackmus, daneben Phenacetolin, Alizarin, Hämatoxylin, Paranitrophenol usw.

Da nun als Normalflüssigkeiten durchgängig starke Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure; Oxalsäure wird in der Alkalimetrie kaum mehr angewendet) und starke Basen gebraucht werden, so ergeben sich folgende Schlüsse über die Verwendung der Indikatoren für die einzelnen Fälle.

Die starken Mineralsäuren lassen sich mit allen Indikatoren scharf titrieren, jedoch ohne weiteres und in der Kälte nur mit denen der ersten Klasse, während bei der dritten und auch schon der zweiten Klasse die Normallaugen kohlensäurefrei sein müssen, oder aber die Titrierung im Kochen ausgeführt werden muß.

Die mittelstarken organischen Säuren (Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure usw.) können nicht mit den Indikatoren der ersten, wohl aber mit denen der zweiten Klasse titriert werden, besser aber mit denen der dritten Klasse, unter denselben Bedingungen für die Normallaugen wie oben.

Die mittelstarken, mehrwertigen Mineralsäuren (Phosphorsäure, schweflige Säure) lassen sich gar nicht mit den Indikatoren der zweiten Klasse titrieren, wohl aber mit denen der ersten und der dritten Klasse, welche dabei verschiedene Sättigungszustände zeigen, wie wir unten sehen werden.

Die schwachen Säuren, organische und anorganische, lassen sich, wenn überhaupt, nur mit Indikatoren der dritten Gruppe titrieren.

Die starken Basen (Kalium- und Natriumhydroxyd, Barythydrat, Calciumhydroxyd) lassen sich mittels allen Indikatoren scharf titrieren.

Die mittelstarken Basen (Ammoniak, Aminbasen) lassen sich scharf nur mit den Indikatoren der ersten Gruppe und einigen wenigen der zweiten, gar nicht mit denen der dritten titrieren.

Die schwachen Basen (Anilin, Pyridin) lassen sich selbst mit den Indikatoren der ersten Klasse nicht ganz scharf, mit denjenigen der übrigen Klassen gar nicht titrieren.

Jul. Wagner (Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 138; 1901) verwirft die obige Einteilung zugunsten einer anderen in: A. Indikatoren mit einwertigem charakteristischem Ion (1. Anion, 2. Kation) und B. solche mit mehrwertigem Ion (1. positivem und negativem Ion = amphotere Elektrolyte, 2. ein- und zweiwertiges Anion oder Kation). Bei A tritt keine Zwischenfarbe auf, wohl aber bei B. Die meisten Indikatoren gehören in die Gruppe A 1, nur wenige in A 2 und B 2. Das Methylorange gehört zu Klasse B 1. Diese Einteilung wird bisher in der Praxis nicht gebraucht.

N. Schoorl (Chem. Weekblad **1906**, 719; Chem. Zentralbl. **1907**, I, 300, 502) teilt die Indikatoren in säureempfindliche, alkaliempfindliche und neutrale Indikatoren ein. Zu den säureempfindlichen Indikatoren, welche ihre Zwischenfarbe in einer wäßrigen Lösung zeigen, die freie Hydroxylgruppen enthält, gehören: Phenolphtalein, Tropäolin 000, Curcumin. Zu den alkaliempfindlichen Indikatoren, welche in einer wäßrigen Lösung, die freie Wasserstoffionen enthält, umschlagen, sind Methylorange, para-Nitrophenol, Lackmoid und Congo zu zählen. Zu den neutralen Indikatoren, deren Zwischenfarbe in neutralen wäßrigen Lösungen auftritt (in denen die freien Hydroxyl-Ionen gleich den freien Wasserstoffionen sind) sind Rosolsäure und Lackmus zu rechnen.

Als Titrationsregeln sind zu beachten, daß die Kombination: schwache Säure — schwache Base zu vermeiden ist. Schwache Säuren sind mit starken Basen und säureempfindlichem Indikator zu titrieren.

Aus den Untersuchungen von Friedenthal (Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 113; 1904, Salessky, ebenda 204, Fels, ebenda 208, Salm, ebenda 341, ferner **12**, 199; 1906, Salm und Friedenthal ebenda **13**, 125; 1907) berechnet Schoorl folgende Tabelle, in der sich die Wasserstoffionenkonzentration finden,

bei denen bei Anwendung der verschiedenen Indikatoren die „Übergangsfarbe" oder „Zwischenfarbe" auftritt.

Indikator	Konzentration der H'-Ionen	Konzentration der OH'-Ionen	Verhältnis der Konzentration $H' : OH'$
Phenolphtalein	10^{-9}	10^{-5}	10^{-4}
Tropäolin 000	10^{-9}	10^{-5}	10^{-4}
Curcumin	$10^{-7,5}$	$10^{-6,5}$	10^{-1}
Rosolsäure	10^{-7}	10^{-7}	1
Lackmus	10^{-7}	10^{-7}	1
p-Nitrophenol	10^{-6}	10^{-8}	10^{2}
Lackmoid	10^{-6}	10^{-8}	10^{2}
Congo	10^{-4}	10^{-10}	10^{6}
Methylorange	10^{-4}	10^{-10}	10^{6}

Über die Empfindlichkeit der Indikatoren sind schon früher viele Versuche gemacht worden, von deren Wiedergabe wir absehen, da erstens die Angaben einander häufig widersprechen, und zweitens die Empfindlichkeit von verschiedenen anderweitigen Einflüssen wie Temperatur, Verdünnung, Gegenwart anderer Körper (Salze, Alkohol usw.), so sehr beeinflußt wird, daß man für jeden Spezialfall doch nicht viel Anhalt an solchen allgemeinen Angaben hat. Wir können uns nur mit folgendem begnügen.

Nur in ganz seltenen Fällen in der Alkalimetrie und Acidimetrie wird es angezeigt sein, mit schwächeren als mit $^1/_{10}$ N.-Flüssigkeiten zu titrieren, und zwar gerade deshalb, weil nur ganz wenige Indikatoren dann schon empfindlich genug sind, um für 1—2 Tropfen der Normalflüssigkeit einen scharfen Umschlag zu zeigen (z. B. Jodeosin in ätherischer Lösung und Methylrot in 0,2 proz. alkoholischer Lösung für $^1/_{100}$-Normallösungen).

Bei $^1/_{10}$ N.-Flüssigkeiten findet man schon Unterschiede für die gewöhnlichen Indikatoren. Für die meisten Augen ist bei Abwesenheit aller schwachen Säuren (CO_2, H_2S) der Übergang bei Phenolphtalein oder auch gut gereinigtem Lackmus schon auf 1 Tropfen, bei Methylorange erst bei 2 Tropfen deutlich. Illusorisch wird aber dieser Unterschied dadurch, daß man in der Praxis die Anwesenheit kleinerer oder größerer Mengen von CO_2 selten vermeiden kann, und daß in der Hitze alle Indikatoren weniger empfindlich sind.

Bei Normallösungen von $^1/_5$ N.-Stärke und darüber ist die Empfindlichkeit der drei Hauptindikatoren genügend für einen Umschlag auf einen einzigen Tropfen; mit den übrigen Indikatoren befassen wir uns großenteils gerade deshalb nicht, weil ihre Empfindlichkeit geringer ist.

Küster und Grüters (Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 454; 1903) finden, daß die orange (bräunliche) Mittelfarbe bei Methylorange bei

gleicher Wasserstoffionen-Konzentration erreicht wird, also die dafür erforderliche Säuremenge etwa dem Flüssigkeitsvolum proportional ist. Bei 50 ccm Wasser braucht man zum Umschlage 0,03 ccm, bei 100 ccm 0,06, bei 200 ccm 0,12 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure. Ebenso wird bei Gegenwart von Chloriden (also mehr Chlorionen) mehr Säure verbraucht.

Am schärfsten wird nach Küster und Grüters (l. c.) sowie Küster, Grüters und Geibel (Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 225; 1904) der Neutralisationspunkt durch Leitfähigkeitsmessung erkannt, was namentlich dann in Betracht kommt, wenn Niederschläge oder Färbungen die Anwendung von Farbenindikatoren unmöglich machen.

Lösungen, die mit einem Indikator auf Hydroxylionen (Phenolphtalein) eingestellt sind, sind bei Benutzung eines Indikators auf Wasserstoffionen (Methylorange) nicht scharf richtig (s. oben die Tabelle von Schoorl und ferner S. 78).

Alkohol (auch Aceton) beeinträchtigt die Empfindlichkeit der Indikatoren, und sollten daher größere Mengen desselben in den zu titrierenden Flüssigkeiten möglichst vermieden werden. Bei Phenolphtalein insbesondere treten dadurch große Unregelmäßigkeiten auf. Wenn ein Zusatz von Alkohol nicht zu vermeiden ist, so wird am besten ein blinder Versuch darüber gemacht, wieviel Säure bzw. Lauge eine mit ebensoviel Alkohol versetzte Menge von reinem Wasser braucht, ehe die Farbe umschlägt, und dies wird dann in Rechnung gezogen. Alkaloide müssen zuweilen in stark alkoholischer Lösung titriert werden, was am besten mit Lackmoid, Methylrot oder Hämatoxylin bzw. Jodeosin geht.

Neutralsalze, die an und für sich keine Farbenänderung des Indikators verursachen, beeinflussen im allgemeinen den Farbenumschlag beim Titrieren nur dann, wenn sie in großer Konzentration vorhanden sind, was ja meist leicht vermieden werden kann. Dies gilt in erster Linie von den Alkalichloriden oder Sulfaten, die sich beim Titrieren selbst bilden. Doch haben Lunge und Lohöfer (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 1129; 1901) nachgewiesen, daß eine gewisse Menge Na Cl geradezu nötig ist, um die Titrierung von Natriumsilikat, Natriumcarbonat und Schwefelnatrium mit Phenolphtalein genau zu machen; vgl. auch Küster (Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 145; 1897). Ein großer Überschuß von Na Cl wirkt allerdings in der entgegengesetzten Richtung, wenn nicht starke Verdünnung vorhanden ist.

Durch Erwärmen ändern sich häufig die Farben auch ohne Zusatz von Säure oder Lauge. Erhitzt man z. B. eine mit Natronlauge und Methylorange gerade auf orange neutralisierte Schwefelsäure, so ändert sich die Farbe in rein gelb, geht aber beim Erkalten wieder in orange über. In der Hitze wird also beim Titrieren von Säure mit Lauge bei Methylorange zu wenig gebraucht, beim Titrieren von Lauge mit Säure zu viel. Umgekehrt zeigt Phenolphtalein in der Hitze den Übergang aus rot in farblos zu früh. Bei Methylorange sind in der Hitze die Übergänge überhaupt unscharf, und dieser Indikator soll daher immer

nur bei gewöhnlicher Temperatur oder wenig darüber verwendet werden; aber auch bei Phenolphtalein und Lackmus ist die Empfindlichkeit in der Hitze geringer, oder vielmehr es stellen sich etwas andere Endpunkte als in der Kälte ein, was bei diesen Indikatoren umsomehr berücksichtigt werden muß, als man bei ihrer Anwendung meist kochen muß, um die Kohlensäure auszutreiben. Für genauere Bestimmungen muß man demnach bei Lackmus und Phenolphtalein immer bei etwas vorwaltender Säure kochen, dann erkalten lassen und nun erst austitrieren.

Daß man beim Erhitzen auf die Angreifbarkeit des Glases Rücksicht nehmen und solches demnach möglichst vermeiden muß, ist schon S. 69 erwähnt worden.

Theorie der Indikatoren.

Die Anwendung von Indikatoren beruht darauf, daß sie bei Zusatz einer Säure oder einer alkalischen Flüssigkeit an einem bestimmten Punkte ihre Farbe ändern. Dieser Punkt kann praktisch mit dem zusammenfallen, den man als „Neutralitätspunkt" bezeichnet, doch ist dies keineswegs immer der Fall. Nach Salm und Friedenthal (Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 125; 1907) zeigen die Indikatoren den Äquivalenzpunkt einer Lösung an, d. h. den Punkt, an dem z. B. einer Säure die äquivalente Menge einer Base zugesetzt worden ist. Der Äquivalenzpunkt fällt mit dem Neutralitätspunkt nur dann annähernd zusammen, wenn Säure und Base gleich stark sind, was bei der am häufigst vorkommenden Titration von starken Säuren mit starken Basen (oder umgekehrt) der Fall ist. Dann wird der Farbenumschlag eintreten, wenn z. B. auf 1 Molekül HCl gerade ein Molekül NaOH kommt, also die Verbindung NaCl sich bildet. Da man stets mit verdünnten Lösungen Lösungen arbeitet, so ist der größte Teil des NaCl in seine Ionen $Na^{\cdot}$ und Cl' dissoziert, ebenso wie die Natronlauge in der wäßrigen Lösung in $Na^{\cdot}$ und OH', die Salzsäure in $H^{\cdot}$ und Cl' gespalten war. Die Neutralisation bedeutet vielmehr nun, daß der überwiegende Teil der freien Wasserstoffionen, welche die saure Reaktion hervorrufen, sich mit dem überwiegenden Teil der freien Hydroxylionen (welche die alkalische Reaktion bedingen), zu undissoziiertem Wasser vereinigen, und daß beim Neutralitätspunkte nun in der Lösung sich neben $Na^{\cdot}$ und Cl' ebensoviel freie H-Ionen als OH-Ionen befinden, als der geringen Ionenspaltung des Wassers bei der Arbeitstemperatur entsprechen. In allen den Fällen, wo eine der beiden Komponenten des entstehenden „Neutralsalzes" schwach ist, ist die Reaktion der Lösung beim Vorhandensein äquivaenter Mengen Säure und Basis sauer bzw. alkalisch, und dieser Äquivalenzpunkt wird je nach der Natur des Indikators angezeigt werden oder nicht. Über eine Tabelle, welche die Indikatoren enthält, welche bei verschiedenen $H^{\cdot}$-Konzentrationen Farbenumschlag erfahren, vgl. man Salm (Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 471; 1906).

Die Theorie der Indikatoren vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus ist von Ostwald (Wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chem., 1. Aufl., Leipzig 1894, S. 103 ff.) aufgestellt worden. Weitere Beiträge hierzu haben u. a. geliefert: Küster, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **13**, 127; 1897, Waddell, Chem. Zentralbl. **1898**, II, 165; Jul. Wagner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 142; 1901, Bredig und Winkelblech, Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 35; 1900, Vaillant, Compt. rend. **136**, 1192; **137**, 849; 1903, Chem. Zentralbl. **1903** II, 3, Roloff, Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 594 und 599; 1902, Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1112; 1903, McCoy, Amer. Chem. Journ. **31**, 503; 1904, Hewitt und Mitschell, Journ. Chem. Soc. **89**, 13, 17; 1906 und **91**, 1251; 1907, Hewitt, Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1488, Rohland, Ber. **40**, 2172; 1907, Hantzsch, Ber. **39**, 1084; 1906 und **40**, 3017; 1907 ferner **41**, 1187; 1908, Acree, Amer. Chem. Journ. **39**, 528, 789; 1908, Green und King, Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 4; 1908, Wegscheider, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 510; 1908, auf welche Quellen hier verwiesen werden muß.

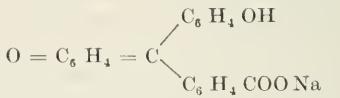
Ostwald nimmt an, daß die Indikatoren Säuren (in einigen wenigen Fällen auch Basen) sind oder enthalten, bei denen die nicht dissoziierten Moleküle eine andere Farbe als die Ionen haben. So sind z. B. die Säuren des Lackmus solche, deren ungespaltene Moleküle rot, deren Anionen blau gefärbt sind, und die im reinen Zustande schwach, d. h. wenig dissoziiert sind, so daß eine Mischung beider Farben eintritt. Beim Zusatz von Wasserstoffionen, also Säuren, geht die Dissoziation der Lackmussäure fast ganz zurück, die blauen Anionen verschwinden, und die rote Farbe des undissoziierten Moleküls tritt hervor. Es gehört aber dazu ein gewisses Minimum von freien Wasserstoffionen, so daß ganz schwache Säuren (CO_2, H_2S) kaum einwirken, Essigsäure dagegen schon ganz deutlich, außer wenn durch Zusatz von viel Natriumacetat die Dissoziation der Essigsäure so sehr zurückgedrängt wird, daß zu wenig freie Wasserstoffionen übrig bleiben. Beim Zusatz von Basen dagegen entstehen Salze der Lackmussäuren, die stets stark dissoziiert sind, so daß die blaue Farbe der Ionen hervortritt.

Noch weniger sauren Charakter hat das Phenolphtalein, dessen nicht dissoziierte Moleküle nach Ostwald farblos, dessen Anionen rot gefärbt sind. Die wenigen in einer Lösung desselben vorkommenden freien H-Ionen werden schon durch die schwächsten Säuren (CO_2 u. dgl.) so weit zurückgedrängt, daß die roten Ionen ganz verschwinden und nur farblose undissoziierte Moleküle zurückbleiben. Auch die neutrale wäßrige Lösung zeigt noch keine merkliche Farbe. Bei starken Basen genügt schon die kleinste Spur, um die freien H-Ionen durch OH-Ionen wegzunehmen und ein Salz zu bilden, dessen Dissoziation die roten Phenolphtalein-Anionen zum Vorschein bringt. Bei schwächeren Basen dagegen, schon beim Ammoniak, bewirkt die in diesem Falle eintretende Hydrolyse, daß freie Base

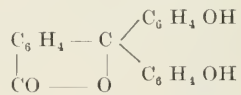
und freie farblose Phenolphtalein-Moleküle entstehen; damit rote Ionen in genügender Zahl auftreten können, muß schon mehr als ein Minimum von Base zugesetzt werden, so daß doch eine Salzbildung und infolge davon auch die rote Färbung eintritt.

Andererseits ist Methylorange eine ziemlich starke Säure mit roten undissoziierten Moleküle und gelben Anionen, von welchen letzteren in einer neutralen Lösung schon so viele vorkommen, daß eine Mischfarbe entsteht. Beim Zusatze schwacher, also wenig dissoziierter Säuren wird die Dissoziation des Methylorange nicht vollständig rückgängig, so daß die Mischfarbe bleibt, umsomehr, wenn beim Titrieren eine größere Menge des Salzes der schwachen Säure entstanden ist; alsdann genügen die H-Ionen nicht, um die gelben Anionen des Methylorange zurückzudrängen. Dagegen ist dies der Fall beim Zusatz auch nur von ganz wenig starken Mineralsäuren, die fast ganz dissoziiert sind, also genügend H-Ionen frei machen, um die Ionisierung des Methylorange so gut wie vollständig aufzuheben und die roten Moleküle desselben zur Geltung zu bringen.

Stieglitz (l. c.) gibt der Ansicht Ausdruck, daß die Farbänderung der Indikatoren nicht, wie die eben angeführte Ionisationstheorie annimmt, in einer Änderung des Dissoziationszustandes beruhe, sondern daß nach der Chromophoren-Theorie die Farbänderung in einer Konstitutionsänderung, in einer intramolekularen Umlagerung des Indikators, zu suchen sei. Das Natriumsalz des Phenolphtaleins hat nach Stieglitz die chinoide Konstitution:



während dem freien Phenolphtalein die laktonartige Formel



zukommt.

In wäßriger Lösung sind laktoide und chinoide Form im Gleichgewicht, wobei erstere stark überwiegt. Zufügen von Alkali bindet Wasserstoffionen, das Gleichgewicht wird gestört, es müssen immer mehr chinoide (dissoziierte) Moleküle entstehen, demnach kommt der Farbumschlag durch Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der chinoiden Form zustande.

Analog sollte nach Stieglitz in alkalischer Lösung des Methylorange ein gelbes Salz eines wahren Azokörpers, z. B.

$$Na\,O\,SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N = N\,C_6H_4\,N\,(CH_3)_2$$

existieren, während in der roten Lösung der freien Säure eine Verbindung chinoider Zusammensetzung:

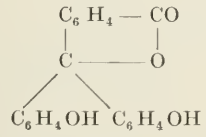
$$O \cdot SO_2 C_6 H_4 NH \cdot N = C_6 H_4 = N(CH_3)_2$$

vorliegt.

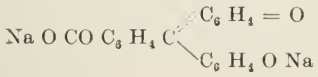
Nach Hantzsch (l. c.) ist „jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen (mit farblosen Metallatomen) auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen (Chromo-Isomerie)". Die Ionisationstheorie der Indikatoren ist nach Hantzsch deshalb unwahrscheinlich, „1. weil alle konstitutiv unveränderlichen, farblosen Säuren und Salze stets farblose Ionen bilden, und ebenso nur die schon im undissoziierten Zustande farbigen echten Säuren auch farbige Ionen erzeugen, weil also die Körperfarbe unabhängig vom Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Ionen ist; 2. weil zahlreiche an sich farblose Verbindungen (Dinitroäthan, Nitroform usw.), welche farbige Salze und Ionen erzeugen, als Pseudosäuren erwiesen worden sind, womit indirekt bereits die Entstehung farbiger Salze auf eine intramolekulare Umlagerung zurückgeführt worden ist". Die zur Entstehung bzw. Veränderung der Farbe bei Indikatoren notwendige intramolekulare Umlagerung wird z. B. durch den Einfluß positiver Metalle hervorgerufen, die eine chromophore (chinoide) Atomgruppierung erzeugen. Die Bildung der Ionen ist ein sekundärer Vorgang, und die Ionen sind deshalb gefärbt, weil bereits das undissoziierte Salz, aus dem sie entstehen, farbig ist.

Nach Hantzsch ist die Wirkung des Phenolphtaleins als Indikator wie folgt zu erklären:

Dem farblosen Körper kommt die Formel:



zu. In alkalischer Lösung wandelt es sich unter Umlagerung in ein chinoides, rotes Salz, z. B.:



um. Dies rote Salz erleidet in wäßriger Lösung elektrolytische Dissoziation.

Auf Grund von Untersuchungen über Salze aus Aminoazobenzolen konnte Hantzsch auch für Methylorange die Erklärung des Farbwechsels geben.

Je nach den Reaktionsbedingungen, der Natur der Säure und Base existieren die Salze aus Aminoazobenzolen in zwei leicht ineinander überführbaren Reihen:

1. Orangefarbige, echte Azosalze: $C_6 H_5 N = N C_6 H_4 NR_2 HX$ (mit azobenzolähnlichem Spektrum).

2. Violette chinoide Salze: $C_6H_5NHN = C_6H_4 = NR_2X$ (mit chinoidem Bandenspektrum).

Die Lösungen der gelben Alkalisalze des Methylorange sind nach Hantzsch echte Azosalze, z. B.:

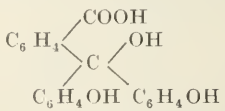
$$(CH_3)_2N\,C_6H_4N = N\,C_6H_4SO_3Na,$$

die des freien violetten Farbstoffs aber enthalten ein inneres chinoides Salz:

$$(CH_3)_2N = C_6H_4 = N\,.\,NH\,C_6H_4SO_3.$$

Die rote Farbe in sauren wäßrigen Lösungen ist ebenfalls durch chinoide Salze bzw. Ionen bedingt, die sich mit gelben Azosalzen bzw. deren Ionen im Gleichgewicht befinden. (Siehe auch Hewitt und Mitschell, l. c.).

Die Erklärung der Erscheinung des Farbloswerdens von Phenolphtalein durch großen Überschuß an Alkali, die schon vom Entdecker des Phenolphtaleins, A. v. Baeyer (Lieb. Ann. **202**, 73; 1880) beobachtet wurde, ist von den Anhängern der Dissoziationstheorie mit einer Zurückdrängung der Dissoziation des Phenolphtaleinsalzes gegeben worden (s. Herzig und Meyer, Ber. **28**, 3259; 1895), während nach Baeyer (l. c.), Green (Zeitschr. f. Farb- und Textilchem. **1**, 413; 1902), Perkin (Proc. Chem. Soc. **20**, 50; 1904) und McCoy (Amer. Chem. J. **31**, 503; 1904) sich die Alkalisalze der farblosen Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure



bilden.

Beim Verdünnen der entfärbten Lösungen mit Wasser tritt wieder die Rotfärbung auf. Indes ist dieser Vorgang langsam verlaufend und kommt durch die Umlagerung des farblosen Salzes des Carbinolderivats in das rote Salz der chinoiden Form zustande.

Im allgemeinen muß darauf hingewiesen werden, daß bei Titrationen gleicher Substanzen mit denselben Normalflüssigkeiten, aber unter Anwendung verschiedener Indikatoren nicht identische Resultate erhalten werden, weil die Farbenübergänge auch bei Verwendung von Indikatoren für starke Säuren und Basen den „Neutralisationspunkt" nicht identisch anzeigen (s. oen S. 73). Es sind eben in einem Falle mehr H- oder aber OH-Ionen erforderlich als im anderen, um die eine Farbe in die andere umzuändern. So wird also z. B. eine Salzsäure, die, auf reine Soda mit Methylorange (natürlich kalt) eingestellt, sich als genau $^1/_5$ normal zeigt, nicht mehr genau $^1/_5$ normal sein, wenn man die Titration mit Phenolphtalein, auch unter Fernhaltung aller Kohlensäure, mit anhaltendem Kochen und allen übrigen Kautelen vornimmt. Man sollte daher soweit wie

immer möglich die Normalflüssigkeiten mit demselben Indikator einstellen, mit dem sie später in der Praxis gebraucht werden sollen. Gesetzt auch, es stellte sich heraus, daß z. B. der eigentliche Neutralisationspunkt mit Phenolphtalein, bei Anwendung aller Kautelen, richtiger als mit Methylorange erreicht würde, so müßte man doch eine Normalsäure, die man später zum Titrieren in der Kälte, also mit Methylorange, verwenden will, unbedingt nur mit diesem, nicht mit Phenolphtalein, einstellen, und schon aus diesem Grunde muß man zur Einstellung eine Substanz (Soda) nehmen, die man mit Methylorange titrieren kann, während z. B. Kaliumtetroxalat sich nur mit Phenolphtalein titrieren läßt, also schon darum nicht als „Ursubstanz" in den Fällen verwendet werden sollte, wo man beim Gebrauche der Normal-Flüssigkeit mit Methylorange arbeiten will (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 199; 1904).

Wir gehen nun zur Betrachtung der einzelnen Indikatoren über.

1. Methylorange.

Dieser Indikator ist die violette, kristallinische p-Dimethylaminoazobenzol-p-sulfosäure oder auch deren gelbes, leicht in Wasser lösliches Natronsalz. Das letztere kommt zuweilen mit Dextrin vermischt im Handel vor; solche Produkte sind nicht ganz klar löslich und sollten zurückgewiesen werden. Die violette, freie Säure kann nicht leicht verfälscht werden und ist vorzuziehen. Das Natronsalz kam einige Zeit lang als wirklicher Farbstoff unter dem Namen Poirriers Orange Nr. 3 im Handel vor, dann auch unter dem Namen Helianthin. Beide Namen sind, nachdem der vorliegende Körper gerade wegen seiner zu großen Empfindlichkeit und entsprechender Unechtheit als zum Textilfarbstoff unbrauchbar erkannt worden war, auf andere Farbstoffe übertragen worden und sollten schon aus diesem Grunde nicht mehr für den Indikator gebraucht werden. Für diesen ist von Lunge, der ihn zuerst für diesen Zweck einführte (Ber. **11**, 1944; 1878; ausführlicher in Chem. Ind. **4**, 348; 1881 und im Handbuche der Sodaindustrie, 1879, I, S. 43), der Name „Methylorange" vorgeschlagen worden, der eine Hindeutung auf seine Zusammensetzung gibt und nicht das Schleppende des systematischen Namens hat[1]).

[1]) Es ist durchaus unbegründet, wenn man, wie dies z. B. von Glaser a. a. O. geschieht, das Natriumsalz als „Methylorange", die freie Säure als „Helianthin" bezeichnet. Der letztere Name, der dem schon früher bekannten Poirrierschen Orange Nr. 3 als Handelsprodukt für die Färberei von einer Farbenfabrik gegeben wurde, bezog sich gerade immer auf das Natriumsalz. Lunge selbst hat den Indikator anfangs immer in Form der freien Säure angewendet, erst später zuweilen auch als Natriumsalz, und hat den Namen „Methylorange" immer für beide angewendet, da sie sich als Indikatoren absolut gleich verhalten, es müßte denn das Salz durch etwas Natriumcarbonat verunreinigt sein, was aber bei der minimalen Menge des Indikators, die man anwenden muß, kaum je merklich sein wird.

Nächst dem Lackmus ist das Methylorange wohl der verbreitetste aller Indikatoren, und vielerorts hat er die Lakmustinktur selbst ganz verdrängt. Freilich läßt er sich nicht überall anwenden, aber mit Hinzunahme von Phenolphtalein für gewisse Fälle erfüllt er in der Tat alle Erfordernisse eines Indikators für Alkalimetrie und Acidimetrie.

Selbst die Billigkeit spricht für Methylorange gegenüber Lackmus. Von ersterem verbraucht man nach Thomsons genauen Versuchen (Chem. News **47**, 123; 1883) 0,5 ccm einer Lösung von 0,15 g im Liter für dieselbe Reaktion wie 0,5 ccm einer Lackmuslösung, welche 20 g des trocknen Extraktes im Liter enthält, also bei guter Ware etwa 60 g Lackmus entspricht. Demnach ist das Äquivalent von 1 g Methylorange 400 g Lackmus. Nun kostet aber 1 kg Methylorange 16 M, 1 kg Ia Lackmus, selbst bei Bezug von 100 kg, 3 M; geringe Lackmussorten sind nominell billiger, in bezug auf den Farbstoffgehalt in Wirklichkeit teurer. Die 400 kg Lackmus, welche die gleichen Dienste wie das eine kg Methylorange leisten, kosten also 1200 M, oder 75 mal soviel als die äquivalente Menge Methylorange[1])! Noch viel teurer sind natürlich die verschiedenen „gereinigten" Lackmuspräparate, Azolitmin usw.

Man löst von dem (reinen) Methylorange 1 g in 1 l heißem destillierten Wasser auf, läßt erkalten, filtriert etwa ausgeschiedene Sulfosäure ab und verwendet zu jeder Titration nur so viel, daß bei alkalischen Lösungen eine eben merklich gelbe Färbung auftritt, wozu etwa 2 Tropfen der obigen Lösung genügen werden. Sollte durch die Verdünnung bei der Titrierung selbst die Farbe gar zu schwach werden, so setzt man noch einen Tropfen des Indikators zu. Keinesfalls darf man von diesem gleich anfangs zu viel nehmen, da bei zu starker Färbung der Übergang unscharf wird. Deshalb wenden manche lieber eine verdünntere Lösung von Methylorange (etwa 1 :10 000) an, bei der man nicht so leicht den richtigen Zusatz überschreitet.

Man mache es sich zur Regel, der zu titrierenden Lösung dieselbe Konzentration des Indikators zu geben, welche man bei der Einstellung der Normallösung verwendet hat. Eine andere, unbedingt zu beachtende Regel ist: daß man nur mit kalten Lösungen arbeite. In heißen Flüssigkeiten sind die Übergänge nur ganz allmählich, und der Endpunkt ist nicht mit irgendwelcher Sicherheit zu erkennen. Bis 30° darf man im Notfalle gehen, aber besser ist es, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten (vgl. Lunge und Marmier, Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 3; 1897[2]). Auch größere Mengen von Alkohol in der Lösung wirken störend. Die Empfindlichkeit nimmt auch mit Verdünnung der Flüssigkeit ab.

---

[1]) Phenolphtalein kostet 30 M, Lackmoid 50 M das kg.

[2]) Nach Glaser a. a. O. S. 51 leidet die Empfindlichkeit des Methylorange durch Titrieren in der Hitze an sich nicht, sondern nur in Gegenwart von Neutralsalzen. Da aber solche ja beim Titrieren immer entstehen, so bleibt das im Texte Gesagte bestehen.

Die etwas rötlichgelbe Farbe des Indikators wird durch alkalische Flüssigkeiten in ein reines Gelb verwandelt. Dies geschieht nicht nur durch freie Alkalien, sondern auch durch lösliche Carbonate, Bicarbonate, Sulfide, Silikate, Borate, arsenigsaure Salze, fettsaure Salze und überhaupt die Salze aller schwachen Säuren. Beim Zusatze einer starken Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) zu Lösungen von Alkalien oder deren Salzen mit schwachen Säuren tritt keine Farbenänderung des Indikators ein, trotz des Freiwerdens von CO_2, H_2S oder anderen schwachen Säuren, bis ganz kurz vor der Bildung des normalen Salzes der starken Säure, Na Cl, Na_2SO_4 oder $NaNO_3$, abgesehen natürlich von der an der Einfallsstelle der Säure auftretenden, beim Umrühren verschwindenden Färbung. Unmittelbar vor der Neutralisation geht die ganz schwach gelbliche Farbe in eine tiefere, bräunliche Nuance über, die man als Endpunkt der Reaktion nehmen soll. Beim Zusatz noch eines Tropfens der Normalsäure tritt dann plötzlich eine entschieden r o t e (nelkenrote) Färbung ein.

K ü s t e r (a. a. O.) hat darauf aufmerksam gemacht, daß freie Kohlensäure in reinem Wasser oder Lösungen von Neutralsalzen starker Säuren schon eine Rotfärbung des Methylorange verursachen. Da nun beim Titrieren von kohlensauren Salzen oder auch in den meisten anderen Fällen, wo man nicht mit absichtlichem Ausschluß aller Kohlensäure gearbeitet hat, die Flüssigkeit zuletzt mit CO_2 gesättigt sein wird, so dürfe man nicht bloß bis zu jener bräunlichen, früher als „Neutralfarbe" betrachteten Nuance gehen, sondern müsse so lange Säure zusetzen, bis ein wirkliches Rot auftritt. Um darüber sicher zu gehen, stelle man sich, ehe man darauf eingeübt ist, eine Vergleichslösung durch Einleiten von gewaschener Kohlensäure in reines Wasser, das mit 2 Tropfen des Indikators gefärbt ist, her.

Wenn man so verfahren will, so darf man selbstverständlich nicht übersehen, daß beim Titrieren von Säure mit Alkali der „Neutralisationspunkt" anders ausfallen wird als im umgekehrten Falle (endet man mit Alkali, so braucht man etwas weniger Säure für eine bestimmte Anzahl ccm $^1/_5$ N-Alkali als beim Austitrieren mit Säure), und man wird also stets die Titrierung nach derselben Richtung wie bei der Titerstellung selbst beendigen müssen, also eventuell durch Rücktitrieren. L u n g e findet es, in Übereinstimmung mit vielen Fachgenossen, nach langer Erfahrung am sichersten, in beiden Fällen auf die bräunliche Übergangsfarbe zu titrieren, aber stets zu prüfen, ob durch den nächsten Tropfen die Farbe in entschieden rötlich, bzw. rein gelb umschlägt, und diesen Tropfen dann n i c h t mit einzurechnen. Am sichersten wird man gehen, wenn man nachher mit der anderen Titerflüssigkeit wieder auf die Übergangsfarbe zurückgeht und die hierzu verbrauchte Menge in Abrechnung bringt. Bei größerer Übung ist dies für die gewöhnlichen Tagesarbeiten gar nicht erforderlich.

Übrigens findet L u n g e , daß zwar Kohlensäure in destilliertem Wasser das Methylorange rötlich färbt (immerhin lange nicht mit der Nuance einer Spur von Salzsäure u. dgl.), daß aber in einer Lösung

von reinem Chlornatrium von derselben Stärke, wie sie beim Titrieren zu entstehen pflegt, die Kohlensäure dieselbe bräunliche Nuance hervorruft, die als „Übergangsfarbe" bezeichnet wurde, und daß es also geradezu unrichtig wäre, auf Reinrot zu titrieren.

Bei Anwendung von $^1/_1$ oder $^1/_2$ N.-Säure genügt unter allen Umständen ein einziger Tropfen, um den Farbenübergang mit voller Sicherheit zu erkennen, und das auch bei künstlicher Beleuchtung. Bei $^1/_5$ N.-Säure kann ebenfalls selbst ein vorher damit nicht Vertrauter nach einigen Versuchen, jedenfalls bei Vergleichung mit der wie oben hergestellten Normalfarbe, auf einen einzigen Tropfen genau arbeiten, doch nur bei ziemlich gutem Tageslicht oder bei weißem künstlichen Licht (am besten ist Auerlicht, Acetylenlicht oder das Licht von elektrischen Metallfadenlampen). Auch sollte man stets nicht nur unter dem Gefäße, mit dem man arbeitet, sondern auf 30 bis 50 cm ringsherum eine weiße Unterlage haben, wie übrigens bei allen farbigen Indikatoren. An trüben Tagen oder bei gewöhnlichem Gaslicht (das zuviel gelbe Strahlen aussendet) wird man leicht um 1 bis 2 Tropfen unsicher sein. Bei $^1/_{10}$ N.-Säure ist die Unsicherheit natürlich noch entsprechend größer, doch hat die Anwendung einer so schwachen Normalsäure selbst für wissenschaftliche Arbeiten nur selten einen Zweck und kommt für Fabriklaboratorien gar nicht in Betracht.

Schucht (s. auch Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1520; 1905) gibt an, daß durch Titrieren von durch Methylorange gelb gefärbten Lösungen in blauen Bechergläsern eine bessere Erkennung der Übergangsfarbe ermöglicht werde. R. Luther (Chem.-Ztg. **31**, 1172; 1907) schlägt bei der Titration mit Methylorange einen Zusatz von indigoschwefelsaurem Natrium vor. Werden alkalische, carbonathaltige Laugen nach obigem Zusatze mit Säure titriert, so beobachtet man einen Umschlag von gelb durch grün und farblos (grau) nach violett. Man titriert auf farblos (grau). Sowohl den Vorschlag von Schucht als auch den von Luther können wir auf Grund von eigenen Versuchen nicht empfehlen.

Es ist unleugbar, daß der Übergang von blau auf rot bei Lackmus und noch mehr derjenige von rot auf farblos oder umgekehrt bei Phenolphtalein für ungeübte Augen leichter zu erkennen ist als derjenige von gelb auf bräunlichrot bei Methylorange. Aber bei $^1/_1$ oder $^1/_2$ N.-Säure sind diese Vorzüge überhaupt nicht merklich, und selbst bei $^1/_5$ N.-Säure kommt man nach einiger Übung ebensoweit mit Methylorange wie mit den anderen Indikatoren. Da nun das Methylorange den enormen Vorzug besitzt, daß man damit bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten kann und sogar muß, daß also eine Störung durch chemischen Angriff der Flüssigkeit auf das Glas außer Betracht fällt und die Bestimmung in einem kleinen Bruchteile der bei den anderen Indikatoren (wegen des anhaltenden, nach jedem Säurezusatz vorzunehmenden Kochens) erforderlichen Zeit ausgeführt wird, so wird man nicht anstehen, diesen Indikator in allen dafür passenden Fällen

(s. u.) den übrigen vorzuziehen, wie es z. B. auch Glaser tut (a. a. O. S. 50).

Übrigens ist auch bei den meisten übrigen Indikatoren der Umschlag in der Kälte empfindlicher als in der Hitze, und es ist deshalb um so weniger günstig, daß man bei ihnen wegen des Einflusses der Kohlensäure so häufig heiß titrieren muß, um so mehr, als dies dann durchaus nicht in Glasgefäßen geschehen sollte (S. 68).

Die Chloride und Sulfate von Schwermetallen, wie $Fe\,SO_4$, $Fe\,Cl_2$, $Cu\,SO_4$, $Cu\,Cl_2$, $Zn\,SO_4$, die mit Lackmus sauer reagieren, zeigen sich gegenüber Methylorange neutral.

Nach dem Gesagten ist es klar, daß das Methylorange zur Titrierung von Basen, im besonderen des Gesamtalkalis, allen übrigen Indikatoren weit vorzuziehen ist. Es zeigt eben beim Zusatz von Mineralsäuren schon ein Minimum von Wasserstoffionen durch Auftreten der roten Farbe an. Es ist gleich anwendbar bei ätzendem Alkali, bei alkalischen Erden, bei Ammoniak, bei den Carbonaten und Bicarbonaten (bei Calciumcarbonat u. dgl. natürlich durch Zusatz von überschüssiger Säure und Rücktitrieren mit Natronlauge), bei Silikaten, Boraten, arsenigsauren Salzen und vor allem auch bei Sulfiden, da der Schwefelwasserstoff durchaus nicht störend wirkt[1]). Die Fettsäuren der Seife usw. sind ebenfalls ohne Wirkung, so daß man den Alkaligehalt der Seife in deren Lösung direkt damit titrieren kann.

Anilin, Toluidin, Chinolin, die gegen Lackmus und Phenolphtalein indifferent sind, verhalten sich gegen Methylorange als Basen und können mit diesem Indikator ziemlich gut titriert werden (Lunge, Dingl. Journ. **251**, 40; 1884; ferner Chem. Ind. **16**, 490; 1893). Genauer, in der Tat ebensogut wie bei Ammoniak, fallen die Resultate bei den organischen Aminbasen (Methyl- und Äthylamin) und bei Alkaloiden (in wäßriger Lösung) aus.

Aluminium-, Ferri-, Chromi- und Zinksalze sind gegen Methylorange neutral, so daß man dann in den Lösungen dieser Salze freie Mineralsäure, die etwa vorhanden ist, bestimmen kann, jedoch nur annähernd genau.

Besonders gut eignet es sich in der Wasseranalyse zur Bestimmung der Alkalinität, d. h. der Carbonate von Alkalien, Kalk und Magnesia.

Als Normalsäure kann man dabei zur Titrierung alkalischer Flüssigkeit Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure anwenden, aber nicht Oxalsäure (s. u.).

Das Methylorange ist ferner der beste Indikator bei der Titrierung der starken Mineralsäuren: $H\,Cl$, HNO_3 und $H_2\,SO_4$. Hier titriert man natürlich so lange, bis die rote Farbe der bräunlichen Mischfarbe Platz gemacht hat; als Normalflüssigkeit verwendet man Natron- oder Kalilauge, die man dabei gar nicht vor Anziehung von

[1]) Für Silikat und Sulfid ist dies von Lunge und Lohöfer scharf erwiesen worden (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 1125; 1901).

Kohlensäure zu schützen braucht, ja, wenn man will, geradezu eine Lösung von Natriumcarbonat (was aber doch eine kleine Einbuße an Empfindlichkeit verursacht). Natürlich kann man auch Barytlösung anwenden, doch hat dies hier gar keinen Zweck. Da der Übergang aus rot in bräunlich manchem Auge nicht ganz so deutlich wie der umgekehrte ist, so wird man sich in zweifelhaften Fällen überzeugen, ob ein Tropfen Normalsäure das Rot zurückbringt.

Thioschwefelsäure verhält sich wie oben genannte starke Mineralsäuren.

Nicht anwendbar ist Methylorange als Indikator zur Titrierung der organischen Säuren, sowohl der starken (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure), wie der schwachen (Essigsäure usw.). Hier findet der Übergang nur allmählich und vor vollständiger Neutralisation statt.

Eigentümlich verhalten sich einige mittelstarke Mineralsäuren. Bei der schwefligen Säure tritt der Farbenumschlag des Methylorange ein, wenn die Reaktion $SO_2 + Na\,OH = Na\,H\,SO_3$ geradeauf beendigt ist, also bei Entstehung des primären Natriumsulfits (Lunge, Dingl. pol. J. **250**, 530; 1883; Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 563; 1890). Demnach zeigt 1 ccm $^1/_1$ Normalnatronlauge nicht ein, sondern zwei Äquivalente (d. h. ein Molekül) $SO_2 =$ 0,064 07 g an. Man kann sogar umgekehrt normales Natriumsulfit mit Salzsäure nach der Gleichung: $Na_2\,SO_3 + H\,Cl = Na\,H\,SO_3 + Na\,Cl$ damit titrieren. Bei Phenolphtalein geschieht der Übergang bei der Reaktion: $SO_2 + 2\,Na\,OH = Na_2\,SO_3 + H_2\,O$; hier zeigt also 1 ccm $^1/_1$ N.-Natron 0,032035 g SO_2 an. Lackmus gibt zwischen beide Reaktionen fallende Resultate und ist hier gar nicht zu brauchen (vgl. Lunge, a. a. O.; ferner Thomson, Chem. News **47**, 123, und 184; 1883; Blarez, Compt. rend. **103**, 69; 1886).

Zu beachten ist, daß die Thiosulfate gegen Methylorange neutral sind, also $Na_2\,S_2\,O_3$ damit nicht reagiert, während $Na_2\,SO_3$, wie eben gezeigt, sich dagegen als alkalisch und erst $Na\,H\,SO_3$ als neutral verhält.

Die dreibasischen Säuren: Phosphorsäure und Arsensäure geben mit Methylorange den Farbenumschlag, wenn ein Wasserstoffatom gesättigt und die Verbindung $Na\,H_2\,PO_4$ usw. gebildet ist; sie verhalten sich also hier als einbasische Säuren, während sie gegenüber Phenolphtalein zweibasisch sind, d. h. der Farbenumschlag bei der Bildung von $Na_2\,H\,PO_4$ eintritt, und Lackmus auch hier ganz zweifelhafte Resultate gibt. Man kann also Phosphorsäure und Arsensäure, genau wie schweflige Säure, gleich gut mit Methylorange wie mit Phenolphtalein titrieren, muß aber bei ersterem Indikator dem Normalalkali den doppelten Sättigungswert gegenüber dem letzteren geben.

Besonders zu beachten ist das Verhalten der salpetrigen Säure gegenüber Methylorange. Dieser Farbstoff wird von freier salpetriger Säure zerstört, aber nicht plötzlich, sondern allmählich.

Kleine Mengen davon, wie sie z. B. in der Kammerschwefelsäure und in sonstigen Schwefelsäuren des Handels vorkommen, wirken kaum je störend bei der Titrierung mit Methylorange. Anders ist es bei Titrierung von nitroser Schwefelsäure und von gewöhnlicher, niedrige Stickstoffoxyde enthaltender Salpetersäure; hier verschwindet die Farbe des Indikators während der Operation. Man kann sich aber sehr gut auf zweierlei Art helfen. Entweder erneuert man den Indikator während der Titration oder setzt ihn überhaupt erst kurz vor der Neutralisation zu, oder aber man übersättigt mit Normalnatron, setzt erst dann den Indikator zu und titriert mit Normalsäure zurück. Im übrigen verhält sich salpetrige Säure gegenüber Methylorange wie die starken Mineralsäuren, d. h. $Na\,NO_2$ reagiert damit neutral und 1 Mol. $H\,NO_2$ wird durch 1 Mol. $Na\,OH$ gerade gesättigt[1]).

Die Tonerde als amphoterer Elektrolyt steht in der Mitte zwischen Säuren und Basen. Gegenüber Methylorange verhält sich Aluminiumsulfat neutral, Tonerde selbst (im status nascendi) aber als Base. Wenn man also Natriumaluminat (für sich oder als Bestandteil einer unreinen Soda) titriert, so wird der Farbenumschlag bei Methylorange erst eintreten, wenn alles Natron und alle Tonerde in normale Sulfate umgewandelt sind. Jedoch reagiert das in der Flüssigkeit schwebende oder kolloidal gelöste Tonerdehydrat in der Kälte nur langsam und unvollständig, und man muß deshalb etwa bei 40° titrieren, wo dann der Farbenumschlag erfolgt, wenn das Al_2O_3 in $Al_2(SO_4)_3$ übergegangen ist (vgl. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 299 und J. Soc. Chem. Ind. **10**, 314; 1891 gegenüber Bevan und Cross, l. c. S. 202, die die Neutralisation bei einem früheren Punkte behauptet hatten). Man kann demnach im Natriumaluminat durch Titrieren mit Normalsäure zuerst durch Phenolphtalein (das gegen Tonerde indifferent ist) das Na_2O und dann durch Methylorange die Tonerde bestimmen.

Methylorange kann zuweilen neben einem anderen Indikator, z. B. Phenolphtalein, gebraucht werden, um in einer und derselben Lösung verschiedene Bestandteile zu bestimmen. Ein Beispiel dafür ist soeben beim Natriumaluminat gegeben worden. Ebenso kann man für technische Zwecke genau genug einen Gehalt an Natriumcarbonat in kaustischer Soda dadurch bestimmen, daß man zuerst mit Phenolphtalein auf farblos, dann mit Methylorange auf rot titriert; der erstere Indikator zeigt alles $Na\,OH$ und die Hälfte des Na_2CO_3, das in $Na\,HCO_3$ übergeht, der zweite die andere Hälfte des Carbonats (vgl. Warder, Chem. News **43**, 228; 1881, Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 41; 1897 und weiter unten). Filsinger und Elsner bestimmen in Seifenlösungen zuerst das mit Fettsäuren verbundene Natron mit Methylorange durch Normalsäure, dann in derselben Lösung, die jetzt gerade neutral ist, nach Zusatz von Kaliumchromat das Chlornatrium durch Silbernitrat.

[1]) Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 509; 1903.

Ein Gemisch von Methylorange und Phenolphtaleinlösung wird durch saure sowie basische Körper rot gefärbt, behält aber in völlig neutralen Lösungen seine hellgelbe Färbung (Gawalowski, Zeitschr. anal. Chem. **22**, 397; 1883).

Die von B. Fischer und Philipp (Arch. Pharm. **23**, 434; 1885) an Stelle des Methylorange empfohlene alkohollösliche Muttersubstanz desselben, das Dimethylamidoazobenzol, bietet nach Lunge (Ber. **18**, 3290; 1885) und Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 196; 1887) nicht nur keinen Vorteil vor dem wasserlöslichen Methylorange, sondern ist sogar weniger empfindlich, wie eine Untersuchung von Lunge und Marmier (Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 3; 1897) entschieden bestätigt hat. Dasselbe gilt von dem äthylierten Produkte („Äthylorange"), das von manchen dem Methylorange vorgezogen wird, aber eher weniger empfindlich als dieses ist.

2. Lackmus.

Der Lackmus besteht aus kleinen, blauen Würfeln, in denen der eigentliche Farbstoff, nämlich das blaue Kalisalz der roten Azolitminsäure, mit wechselnden Mengen von Calciumcarbonat, Gips u. dgl. vermengt, zuweilen auch noch mit Indigo verfälscht ist. Der Lackmus enthält meist 4—5 % wirklichen Farbstoff.

Die gewöhnliche ältere Methode der Darstellung von Lackmustinktur bestand einfach darin, daß man die (besser nicht zerkleinerten) Würfel mit destilliertem Wasser übergoß, den ersten Aufguß, der überschüssiges Kaliumcarbonat enthält, fortgoß und erst die späteren Aufgüsse benutzte. Aber auch diese verbrauchen noch ziemlich viel Säure, ehe die blaue Farbe der violetten Neutralfarbe Platz gemacht hat. Die alte Regel war also: Man teile die Tinktur in zwei Hälften, färbe die eine durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure oder einer anderen starken Säure rein rot (ziegelrot) und vereinige sie mit der anderen Hälfte, worauf das Gemenge eine violette bis weinrote Farbe erhält und sowohl gegen Säuren wie gegen Alkalien empfindlich ist.

Die bei Anwendung dieser Vorschrift eintretenden Übelstände, namentlich die ungenügende Empfindlichkeit, hat man durch verschiedene Verbesserungen zu beseitigen gesucht, die aber in der Praxis technischer Laboratorien kaum angewendet werden, weil sie den ohnehin sehr teuren Indikator noch mehr verteuern. Nach Mohr-Classen (7. Aufl. S. 75) soll man die Lackmuswürfel zuerst drei- bis viermal mit 85 proz. Weingeist auskochen, um einen fremden Farbstoff zu entfernen. Den ersten wäßrigen Auszug soll man dann auch wegwerfen, die übrigen tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzen, bis sie eine violette Färbung angenommen haben. Am empfindlichsten werde die Lackmuslösung, wenn man sie mit verdünnter reiner Schwefelsäure übersättigt, die Kohlensäure durch längeres Kochen austreibt und dann tropfenweise Barytwasser bis zur Violettfärbung zusetzt.

Nach Lüttke (ebendas. S. 97) soll man den wäßrigen Auszug mit Salzsäure versetzen und von dieser wieder durch Dialyse befreien. Nach Stolba soll man den Farbstoff auf Leinwand übertragen, diese auswaschen und den Farbstoff wieder durch alkalisches Wasser abziehen und die Lösung mit Säure neutralisieren. Nach Reinitzer (Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 547; 1894) sollen nur gewisse Sorten des käuflichen Lackmus für analytische Zwecke brauchbar sein[1]). Man soll diese mit Wasser ausziehen und die kochende Lösung tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzen, bis nach 7—8 Minuten dauerndem Sieden eine deutlich weinrote Färbung erreicht ist. Dann läßt man abkühlen und setzt das gleiche Volum starken Alkohols hinzu.

Unter dem Namen Azolitmin wird ein besonders reiner, in Wasser löslicher Lackmusfarbstoff in den Handel gebracht. Für Fabrikgebrauch ist er wohl zu teuer, um so mehr, als er kaum empfindlicher als gute Lackmustinktur ist. Nach Böckmann kann man in der Technik, wo eine einzige Fabrik oft 100—150 kg Lackmus verbrauche, überhaupt keine Vorschriften brauchen, bei denen zu viel Farbstoff verloren geht[2]). Immerhin sei auf das Verfahren von Förster (Zeitschr. anal. Chem. **28**, 428; 1889) wenigstens hingewiesen.

Bei der Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen verdirbt die Lackmustinktur, jedenfalls durch die Entwicklung von anaëroben Mikroben. Man kann sie aber beliebig lange gut erhalten, wenn man Luftwechsel herstellt dadurch, daß man sie in nicht ganz gefüllten, nur durch eine lose Kappe oder durch einen Wattepfropf gegen Staub geschützten Flaschen aufbewahrt. Am bequemsten ist es, die Flasche mit einem lose aufgesetzten Korke zu verschließen, in dem eine kleine Pipette zum Herausnehmen beliebiger Mengen der Lösung sitzt (Fig. 40 a. f. S.). (Dieselbe Art der Aufbewahrung, doch mit gut schließendem Korken, ist auch für die anderen Indikatoren sehr empfehlenswert).

Da der Aufbewahrung von Lackmustinktur bei Luftzutritt nichts entgegensteht, so sind Zusätze von Phenol u. dgl. unnötig.

Richtig hergestellte Lackmustinktur ist, unter Voraussetzung ihrer Neutralität, ein gutes Reagens sowohl für Basen, welche die violette Farbe ins Blaue umändern, als auch für starke Säuren, welche eine rein rote (gelbrote) Farbe geben. Wenn es sich um völlig kohlensäurefreie Flüssigkeiten handelt, so kann man sowohl freie

[1]) Dies ist schon an und für sich ein Übelstand, der die von R. gerühmte große Empfindlichkeit dieses Indikators illusorisch macht. Selbst wenn man sich dazu verstehen wollte, seinen Bedarf an Lackmus ausschließlich von der von ihm angeführten Wiener Materialwarenhandlung zu beziehen, so böte dies doch nicht die mindeste Garantie dafür, daß man auch aus dieser Quelle den (bekanntlich nur in Holland fabrizierten) Lackmus für alle Zeiten von einer und derselben richtigen Qualität erhalten könne. Das ist eben ganz anders bei Methylorange und Phenolphtalein, die man leicht chemisch rein darstellen oder kaufen kann.

[2]) Wie wir S. 80 gesehen haben, stellt sich unter allen Umständen der Lackmusfarbstoff enorm viel teurer als die anderen Indikatoren.

Alkalien mittels Säuren wie auch freie starke Säuren mittels Alkalien (Kali, Natron oder Ammoniak) mit größter Genauigkeit titrieren. Reinitzer (a. a. O.) hat gezeigt, daß die größte Empfindlichkeit auch bei Lackmus (wie früher schon von Methylorange bekannt) erreicht wird, wenn man in der Kälte titriert — eine allerdings gerade bei diesem Indikator mit der völligen Abwesenheit von Kohlensäure schwer vereinbare Bedingung. Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 733; 1894) hat gezeigt, daß die Behauptung Reinitzers, Lackmus habe bei richtiger Anwendung die achtfache Empfindlichkeit von Methylorange, stark übertrieben und daß im allerbesten Falle die Empfindlichkeit doppelt so groß wie bei Methylorange ist, dieser Vorteil aber bei $^1/_1$ Normalflüssigkeiten gar nicht bemerkbar ist und auch bei schwächeren Normallösungen ($^1/_5$) unter den praktisch vorhandenen Bedingungen nur ganz ausnahmsweise zur Geltung kommen kann.

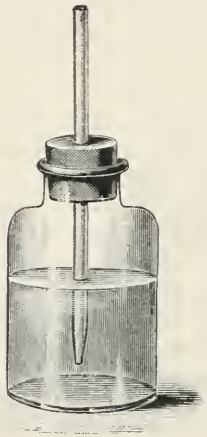


Fig. 40.

Außer den drei Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure gibt auch Oxalsäure eine ebenso scharfe Endreaktion mit Lackmus. In allen Fällen ist es angezeigt, nicht auf violett, sondern auf deutlich blau zu titrieren; der Übergang von rot auf violett ist nicht genau, dagegen der von violett auf blau auf einen Tropfen zu bestimmen.

Ganz anders verhält sich der Lackmusfarbstoff gegenüber den schwachen Säuren. Die Kohlensäure bringt damit eine „zwiebelrote" Nuance hervor, welche den Übergang vom Blau des Alkalis zum Reinrot eines Überschusses von starker Säure ganz unscharf macht. Das direkte Titrieren von alkalischen Carbonaten kann deshalb bei Lackmus überhaupt gar nicht in der Kälte stattfinden; man muß vielmehr anhaltend kochen, sowie die Flüssigkeit sich zuerst gerötet hat; wird sie dann, wie das die Regel ist, wieder blau, so muß man mehr Säure zusetzen und wieder kochen und dies fortsetzen, bis die Färbung bleibend und rein rot wird. Dies macht die Operation sehr lästig. Man muß die ganze Titrierung im Kochen vornehmen, kann aber aus verschiedenen, leicht verständlichen Gründen nicht gut die Bürette über der kochenden Flüssigkeit selbst aufhängen (höchstens Spezialbüretten S. 66); man braucht lange Zeit, da man immer wieder nach jedem Zusatze von Normalsäure kochen muß und oft genug nach mehreren Minuten die blaue Farbe wiederkehrt, so daß man neue Säure zusetzen muß. Man vergesse aber nicht, daß jedes Glas an kochende alkalische Flüssigkeiten selbst Alkali abgibt, selbst die sogenannten „Resistenzgläser" und das harte böhmische Glas; will man sicher gehen, so muß man Porzellangefäße an-

wenden, darf aber nicht übersehen, daß bei dem anhaltenden Kochen in Schalen leicht unbemerkt kleine Verluste durch Verspritzen entstehen.

Endlich hat ja Reinitzer nachgewiesen, daß in heißen Flüssigkeiten die Empfindlichkeit des Farbenumschlages bei Lackmus weit geringer als in kalten ist. Derselbe hebt hervor, daß auch Kalk- und Barytwasser sowie der wäßrige Lackmusauszug selbst genug Kohlensäure enthalten, um bei kalter Titrierung ganz ungenaue Ergebnisse zu veranlassen.

Aus diesen Gründen wird man sich, wenn man genau arbeiten will, bei der Titrierung von Carbonaten zu einem Umwege entschließen müssen. Man setzt gleich von Anfang an einen entschiedenen Überschuß der Normalsäure zu, kocht bis zum völligen Austreiben aller Kohlensäure und titriert dann mit Normalalkali zurück. Selbst so wird man nur dann scharfe Resultate erhalten, wenn das Normalalkali kohlensäurefrei ist und wenn man die Anziehung von Luftkohlensäure beim Erkalten und Rücktitrieren vermeidet. Reinitzer stellt die schwer erfüllbare Bedingung auf, daß man das Erkalten durch einen starken Wasserstrahl beschleunigen solle, was bei Porzellanschalen kaum möglich ist, und bei den meisten Glassorten sehr häufig zum Springen der Gefäße führen wird. Man wird wohl in den allermeisten Fällen die Flüssigkeit noch heiß zurücktitrieren, trotz einer gewissen Einbuße an Empfindlichkeit.

Da nun irgendwelche Abkürzung dieser lästigen Bedingungen sofort die größere Empfindlichkeit der Reaktion (die übrigens erst bei den ganz schwachen, in der Technik nur ganz ausnahmsweise in Anwendung kommenden Normallösungen merklich ist) wegfällt, und da unter allen Umständen die Notwendigkeit des Kochens einen großen Zeitverlust verursacht, so ist es nicht zu verwundern, wenn für die Titration von kohlensauren Salzen der früher allgemein angewendete Lackmus in sehr weitem Grade, vielerorts ganz und gar, durch Methylorange verdrängt worden ist. Seine Ersetzung durch Phenolphtalein hat hier gar keinen Zweck, da bei diesem ganz dieselben Übelstände auftreten.

Schwefelwasserstoff ist noch schlimmer als Kohlensäure; er zerstört den Lackmusfarbstoff. Man muß also, wenn Sulfide in Frage kommen, diese unbedingt mit überschüssiger Säure versetzen, anhaltend kochen und mit Alkali zurücktitrieren.

Borsäure, Phosphorsäure usw. geben eine unsichere Endreaktion, ebenso schweflige Säure (vgl. bei Methylorange S. 84), so daß die Salze dieser Säuren nicht mit Lackmus titrierbar sind; dagegen geben Silikate eine gute Endreaktion, da die sich ausscheidende Kieselsäure nicht auf den Lackmus einwirkt.

Die schwachen Basen (Anilin, Chinolin, manche Alkaloide) sind ganz ohne Einfluß auf Lackmus.

Bei künstlicher Beleuchtung ist der Farbenumschlag viel schwieriger als bei Tageslicht scharf zu erkennen. Der Vorschlag, bei mono-

chromatischer Beleuchtung (Natriumflamme) zu titrieren, ist natürlich praktisch nicht durchführbar.

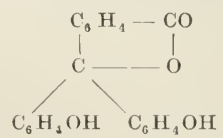
Als Endergebnis können wir folgendes hinstellen. Zur Titration von freien starken Säuren ist Lackmus sehr gut brauchbar; doch muß man, wenn es auf irgend größere Genauigkeit ankommt, mit kohlensäurefreien Laugen (Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, Barytwasser) und in der Kälte titrieren. Auf das Material des Gefäßes kommt es dann kaum an. Einen Vorzug vor Methylorange hat aber selbst in diesem Falle der Lackmus nur bei Anwendung von $^1/_{10}$-N.-Laugen, die man in der Praxis sehr selten anwendet, und nur dann, wenn die Vorsichtsmaßregeln in bezug auf das Fernhalten von Kohlensäure bei der ganzen Operation peinlich beobachtet werden. Das ist aber eben sehr schwierig; selbst Barytwasser kann noch genügend Baryumcarbonat in Auflösung enthalten, um die Endreaktion ungenau zu machen. Praktisch besteht daher die gerühmte größere Empfindlichkeit des Lackmus in keinem Falle bei technischen Untersuchungen.

Für Titrierung von schwefligsauren, borsauren, phosphorsauren Salzen ist Lackmus unbrauchbar.

Zum Titrieren von kohlensauren Salzen ist Lackmus brauchbar, aber durchaus nicht besonders zu empfehlen. Er ist hier nur anwendbar bei Austreibung der Kohlensäure durch anhaltendes Kochen, und auch so ist eine genaue Arbeit nur bei Einhaltung der oben gegebenen Vorschriften möglich, also vor allem nur durch Anwendung einer richtig bereiteten Lackmustinktur, durch Übersättigen mit Säure und Kochen, durch schnelle Abkühlung und Rücktitrieren in der Kälte und durch Vermeidung von Glasgefäßen. Da bei Methylorange alle diese Erschwerungen fortfallen, und überdies die Operation durch das Fortfallen des Kochens in ungleich kürzerer Zeit ($^1/_{10}$—$^1/_{20}$) beendigt wird, so steht beim Titrieren der Carbonate Lackmus dem Methylorange weit nach und ist auch in bezug auf die Empfindlichkeit für alle praktischen Fälle, außer für partiell farbenblinde Augen, nicht im Vorteile.

3. Phenolphtalein.

Diesem Triphenylmethanderivat, $C_{20}H_{14}O_4$, kommt die Strukturformel



zu. Es wurde von Luck (Zeitschr. f. anal. Chem. **16**, 322; 1877) als Indikator eingeführt und stellt ein kristallinisches, weißes Pulver vor vom Schmelzpunkt 250°, kaum löslich in Wasser, aber leicht in Alkohol. Es wird angewendet in einer Lösung von 1 g in 100 ccm

90—95 proz. Alkohol, von der man für jede Titrierung etwa 2 Tropfen braucht. Ein Überschuß ist hier nicht wie bei Methylorange von Schaden.

Zur Darstellung von reinem Phenolphtalein wird nach M c C o y (Amer. Chem. Journ. **31**, 503; 1904) das käufliche Produkt mit 1,5 Vol. Methylalkohol behandelt, filtriert, mit Methylalkohol gewaschen, der leicht gefärbte Rückstand in heißem Methylalkohol gelöst, die Lösung stark konzentriert. Beim Erkalten und Impfen kristallisieren die rein weißen Kristalle des Phenolphtaleins.

Die farblose Lösung von Phenolphtalein wird durch Hydroxylionen, also durch die kleinste Spur eines fixen Alkalis schön rot, und dieser Übergang macht es zu einem der empfindlichsten Indikatoren, dessen Gebrauch leider gerade dadurch eine große Einschränkung erfährt, daß er zu empfindlich auch gegen die schwächsten Säuren, namentlich Kohlensäure, ist, welche die rote alkalische Lösung ebenso wie die starken Säuren entfärben.

Der Übergang auf rot in farblos durch Säure ist nicht so empfindlich wie der umgekehrte, der auch bei künstlicher Beleuchtung sehr deutlich ist.

Ganz unanwendbar ist Phenolphtalein für Titration von Ammoniak oder überhaupt in Gegenwart von Ammoniaksalzen. Ebenso bei Gegenwart größerer Mengen von Alkohol (vgl. S. 73).

Das eigentliche Gebiet des Phenolphtaleins ist, abgesehen von der qualitativen Reaktion auf Alkalien und alkalische Erden, die Titration schwächerer Säuren, von der Chromsäure und Oxalsäure bis herab zur Essigsäure. Hier ist Methylorange ganz unbrauchbar und Lackmus nicht so empfindlich. Hierbei verwendet man am besten Barytlösung mit allen bei dieser erforderlichen Vorsichtsmaßregeln (s. u.). Will man Kali- oder Natronlauge verwenden, so müssen diese frei von Kohlensäure sein, da sonst diese die Reaktion ganz ungenau macht (Ammoniak ist natürlich ganz ausgeschlossen, s. o.). Man kann auch nicht immer, um dies zu vermeiden, in der Hitze titrieren; bei Essigsäure schon darum nicht, weil sich dann ein Teil derselben verflüchtigen würde; bei Citronensäure usw. entsteht nach Thompson in der Hitze ein gegen Phenolphtalein alkalisches Normalsalz, so daß man unscharfe Resultate erhalten würde, Die fixen organischen Säuren kann man auch mit ein wenig Kohlensäure enthaltender Natronlauge titrieren, wenn man im Kochen arbeitet; am besten so, daß man einen kleinen Überschuß der Lauge zusetzt, anhaltend kocht, bis eine bleibende Rötung eingetreten ist, und dann mit Normalsäure zurücktitriert.

Diese Operation ist stets eine langwierige, und es hat daher gar keinen Sinn, sie auszuführen, wo man anderweitig schneller zum Ziele kommen kann, also beim Titrieren von starken Mineralsäuren oder von Alkalien aller Art, was so bequem in der Kälte mit Methylorange erfolgt.

Bei Phosphaten und Arseniaten ist der Umschlagspunkt erreicht, wenn die Verbindungen $Na_2 H PO_4$ und $Na_2 H As O_4$ gebildet

sind; bei Sulfiten ist das Normalsalz, Na_2SO_3, gegen Phenolphtalein neutral.

Eine gerötete Phenolphtaleinlösung wird durch eine Anzahl gegen Lackmus nur ganz schwach oder kaum merklich saurer Körper (Borsäure, arsenige Säure, doppeltchromsaures Kali, ja selbst arabisches Gummi) entfärbt.

Borsäure kann man nur bei Gegenwart von Glyzerin mit Phenolphtalein genau titrieren (Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 561; 1896; **10**, 5; 1897; **15**, 733; 1902; B. **41**, 3469; 1908); Chromsäure recht gut, wobei der Umschlag bei der Bildung von K_2CrO_4 stattfindet.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß man auch starke Mineralsäuren mit Phenolphtalein titrieren kann; aber da auch hier natürlich die schwer erfüllbare Forderung der völligen Ausschließung von Kohlensäure aus der Normallauge und sogar aus der Luft während der Titrierung, oder aber der Titrierung bei anhaltendem Kochen gestellt werden muß, so steht dieser Indikator schon für diesen Zweck erheblich hinter dem Methylorange zurück.

Wo es sich darum handelt, ätzende fixe Alkalien und alkalische Erden zu bestimmen, ist Phenolphtalein unbedingt der beste und empfindlichste Indikator, wenn Na OH, KOH, $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ für sich allein, ohne Carbonat, in Lösung vorhanden sind, was freilich bei den Alkalien kaum je in der Praxis auftreten wird. Bei Verwendung von konzentrierten Alkalilösungen tritt der Farbenumschlag in rot nicht ein (s. S. 78). Man muß daher konzentrierte Alkalilösungen, wenn Phenolphtalein als Indikator angewendet werden soll, vor der Titration mit Wasser weitgehend verdünnen. Bei Gegenwart von Carbonaten der Alkalien muß in der unten anzugebenden Weise auf die Bildung von Bicarbonaten Rücksicht genommen werden. Bei den alkalischen Erden, deren Carbonate in Wasser fast unlöslich sind, verhält es sich anders. Hier gelingt es nach Cl. Winkler (bestätigt durch Küster und durch Lunge, s. u.), bei vorsichtigem Zusatz von Salzsäure den Punkt zu treffen, wo gerade aller Ätzkalk oder Ätzbaryt gesättigt ist; die kleine Menge CO_2, welche durch den nächsten Tropfen Normalsäure aus dem kohlensauren Salze frei wird, entfärbt das Phenolphtalein und zeigt das Ende der Reaktion an. Man kann dies auch für die Bestimmung von kohlensauren neben kaustischen Alkalien benutzen, indem man der betreffenden Lösung einen Überschuß von Chlorbaryum zusetzt und dadurch alle Kohlensäure an Baryt bindet. Dies ist sogar die genaueste Methode für diesen Zweck, doch muß man die Salzsäure in das Gemisch langsam eintropfen und fortwährend gut umrühren oder schütteln (s. hierzu Le Blanc, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 181; 1906 und **53**, 344; 1907; Sörensen und Andersen, Zeitschr. f. anal. Chem. **47**, 279; 1908),

Für Titration kohlensaurer Alkalien muß man zwischen der Arbeit in der Hitze und in der Kälte unterscheiden. In der Hitze, d. h. bei Austreibung der Kohlensäure, wirkt Phenolphtalein ganz

wie Lackmus. Man kann also selbstverständlich kohlensaure Alkalien damit bestimmen, aber das Kochen muß dabei noch länger als bei Lackmus dauern. Freilich ist der Farbenumschlag viel schöner als bei Methylorange, und der Theorie nach ist auch die Empfindlichkeit größer; aber die Notwendigkeit des langen Kochens macht bei Anwendung von Glasgefäßen durch deren unvermeidlichen Angriff den Vorteil in bezug auf Empfindlichkeit ganz illusorisch, und die Operation beansprucht das Vielfache der Zeit wie bei Methylorange. Es hat also keinen Zweck, Phenolphtalein in diesem Falle zu verwenden.

In der Kälte verhält sich das Phenolphtalein gegen kohlensaure Alkalien folgendermaßen: So lange die durch die Reaktion $Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$ entstehende Kohlensäure noch genügend Soda vorfindet, um damit Bicarbonat zu bilden, aber immer noch etwas Soda im Überschuß vorhanden ist, bleibt die rote Farbe bestehen. Wenn aber alles in $NaHCO_3$ übergegangen ist, und nun noch freie Kohlensäure auftritt, so verschwindet die Farbe, da freie CO_2 eben diese Farbe zerstört. Früher glaubte man dies (nach Warder, Amer. Chem. Journ. **3**, 55; 1881) direkt zur Bestimmung des Alkaligehaltes in normalen Karbonaten benutzen zu können, wobei jedes Äquivalent der Normalsäure natürlich zwei Äquivalente Alkali anzeigt ($Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3$), und man verwendet diese Reaktion noch heut namentlich zur Bestimmung von Natriumcarbonat neben Ätznatron in der Art, daß man zunächst mit Phenolphtalein auf farblos titriert, wobei alles NaOH und die Hälfte des Na_2CO_3 gesättigt werden, und dann entweder kochend weiter titriert oder bequemer (vgl. S. 85) Methylorange zusetzt und kalt austitriert. Das Resultat der zweiten Titration, mit 2 multipliziert, gibt das ursprünglich vorhandene Na_2CO_3; das NaOH folgt aus der Differenz zwischen der Gesamt- und der verdoppelten zweiten Titrierung.

Diese Bestimmung ist, wie Küster (Zeitschr. f. anorgan. Chem. **13**, 141; 1897) gezeigt hat, nicht ganz genau, wofür er eine Erklärung durch die elektrolytische Dissoziationstheorie gibt. Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 41; 1897) zeigte, daß die Methode für Bestimmung von sehr wenig Carbonat neben viel NaOH, z. B. in kaustischer Soda, genügend genau ist (vgl. oben S. 85), aber nicht bei viel Carbonat mit wenig NaOH. Dieser Gegenstand ist später von Lunge und Lohöfer genauer untersucht worden (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 1125; 1901). Es stellte sich heraus, daß, wie schon Küster gefunden hatte, die Titration durch Zusatz von Chlornatrium dem richtigen Werte näherkommt, indem die Einführung gleichartiger Ionen die Ionenspaltung des Carbonats zurückdrängt. Bei nicht zu großer Konzentration erhielt man nach Warders Verfahren bis auf 0,1 ccm genaue Resultate, wenn das Verhältnis von NaCl zu Na_2CO_3 mindestens 1,75 Mol. des ersteren für ½ Mol. des letzteren betrug. Dies bleibt auch bei steigender Menge des Kochsalzes; aber von 10 Mol. NaCl auf ½ Mol. Na_2CO_3 verbraucht man sogar umgekehrt etwas zu wenig Salzsäure, was ebenfalls mit der Theorie stimmt. Hieraus erklärt

sich nun, warum bei der Titration von kaustischer Soda, also viel Na OH auf wenig Na_2CO_3, letzteres nach Warder genau bestimmt werden kann, da ja nämlich in diesem Falle aus dem Na OH eine genügende Menge Na Cl entsteht, ehe die Reaktion der HCl auf Na_2CO_3 anfängt.

Lunge hat gefunden, daß man zur Erzielung genauer Resultate nicht nur die eben erwähnte Bedingung (Überschuß von Na Cl) einhalten, sondern auch in möglichst konzentrierter Lösung und bei niedriger Temperatur (wenig über 0°) arbeiten muß, was alles die Ionenspaltung des Carbonats zurückdrängt. Selbstverständlich muß man auch recht schnell arbeiten, um Abdunstung oder Anziehung von CO_2 zu vermeiden.

Die Bestimmung von Natriumcarbonat neben Natriumbicarbonat mit Hilfe von Phenolphtalein erfolgt auf dieselbe Weise, Man titriert zunächst in der Kälte bis zur Entfärbung, welche dann eintritt, wenn die Hälfte des vorhandenen Carbonates in Bicarbonat verwandelt ist. Alsdann titriert man die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit bis zur zweiten bleibenden Entfärbung. Die für die erste Entfärbung nötigen Kubikzentimeter Säure, mit 2 multipliziert, geben den Gehalt an einfachkohlensaurem Salz, und die Anzahl dieser Kubikzentimeter, abgezogen von der ganzen Summe verbrauchter Kubikzentimeter, geben als Differenz die dem Bicarbonat entsprechenden Kubikzentimeter (vgl. auch Kippenberger, Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 495; 1894). Noch einfacher wird die erste Titration in der Kälte mit Phenolphtalein, die zweite nach Zusatz von Methylorange ebenfalls kalt ausgeführt.

A. a. O. haben Lunge und Lohöfer auch gezeigt, daß (wie schon Thomson gefunden hatte) Natriumsilikat für sich durch Phenolphtalein nicht irgend genau titriert werden kann, Der Farbenumschlag tritt ganz allmählich und nicht scharf bestimmbar, jedenfalls aber immer viel zu früh für die Reaktion $Na_2SiO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2SiO_3$ ein. Dagegen bekommt man ganz scharfe Resultate bei dieser Grenze, wenn viel Na OH zugegen ist, aus dem ja Na Cl entstehen muß, oder auch bei direktem Zusatz von Na Cl, augenscheinlich weil das Natriumsilikat hydrolytisch gespalten ist, und die Kieselsäure, solange sie als Hydrosol vorhanden ist, dem Phenolphtalein gegenüber als schwache Säure wirkt. Ist aber Chlornatrium vorhanden, so geht die Kieselsäure in das Hydrogel über und wirkt dann nicht mehr auf das Phenolphtalein.

Über Titrieren mit Phenolphtalein in alkoholischer Lösung vgl. Hirsch, Berl. Ber. **35**, 2374; 1902; Schmatolla, ebenda S. 3905; Cohn, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1389; 1906; Fahrion, ebenda S. 988; **20**, 819; 1907.

Schwefelkalium oder Schwefelnatrium läßt sich unter Anwendung von Phenolphtalein mit Säure titrieren. Die rote Färbung verschwindet hierbei genau, wenn die Hälfte des an Schwefel gebundenen Natriums sich in Na HS verwandelt hat, also völlig analog dem Verhältnisse bei Carbonat:

$$HCl + Na_2S = NaHS + NaCl.$$

Anilin, Toluidin, Chinolin und die meisten Alkaloide wirken auf Phenolphtalein nicht, und ihre Salze können daher mit Normalnatron wie freie Säuren titriert werden.

Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 198; 1887) faßt viele der oben angegebenen Tatsachen in folgender (von uns in einigen Punkten abgeänderter) Tabelle zusammen, in der die Ziffern die Zahl der Wasserstoffatome angeben, die im Molekül der Säure durch Natrium ersetzt wird, wenn Farbenumschlag eintritt. Wenn der Endpunkt mit dem Indikator nicht genau zu erkennen ist, findet sich nur ein Strich in der Tabelle.

Tabelle der Basizität der Säuren gegenüber den drei behandelten Indikatoren beim Titrieren mit Natronlauge.

Säuren	Methylorange	Phenolphtalein		Lackmus	
	in der Kälte	in der Kälte	kochend	in der Kälte	kochend
Schwefelsäure H_2SO_4 . . .	2	2	2	2	2
Salzsäure HCl	1	1	1	1	1
Salpetersäure HNO_3 . . .	1	1	1	1	1
Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$	2	2	2	2	2
Kohlensäure H_2CO_3 . . .	0	1 (vgl.S.92)	0	—	0
Schweflige Säure H_2SO_3 .	1	2	—	—	—
Phosphorsäure H_3PO_4 . .	1	2	—	—	—
Arsensäure H_3AsO_4 . . .	1	2	—	—	—
Arsenige Säure $HAsO_2$.	0	—	—	0	0
Salpetrige Säure HNO_2 .	1 (vgl. S. 84)	1	—	1	—
Kieselsäure H_2SiO_4 . . .	0	—	—	0	0
Borsäure H_2BO_3	0	—	—	—	—
Chromsäure H_2CrO_4 . . .	1	2	2	—	—
Oxalsäure $H_2C_2O_4$	—	2	2	2	2
Essigsäure $HC_2H_3O_2$ . .	—	1	—	1 (nahezu)	—
Buttersäure $HC_4H_7O_2$ . .	—	1	—	1 „	—
Bernsteinsäure $H_2C_4H_4O_4$	—	2	—	2 „	—
Milchsäure $HC_3H_5O_3$ . .	—	1	—	1	—
Weinsäure $H_2C_4H_4O_6$ . .	—	2	—	2	—
Citronensäure $H_3C_6H_5O_7$.	—	3	—	—	—

Ebenso wie für Natron gilt die Tabelle auch für Ammoniak, mit Ausnahme des Phenolphtaleins, das bekanntlich bei Ammoniak keinen scharfen Endpunkt gibt.

Andere Indikatoren.

Die Zahl derselben ist außerordentlich groß; aber sie sind eigentlich sämtlich für die meisten Zwecke überflüssig, und die von ihren Erfindern gerühmten Vorzüge sind teils ganz illusorisch, teils werden sie durch Nachteile aufgewogen. Es sei daher auf die Seite 69 angeführten Werke verwiesen und hier nur weniges über einige der wichtigeren derselben gesagt.

Zu den Indikatoren der ersten Klasse gehören folgende:

Lackmoid oder Resorcinblau, $C_{12}H_9O_8N$, ein von Traub und Hock (Ber. **27**, 2615; 1894), ferner von Förster (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 163; 1890) dargestellter und als Indikator empfohlener Körper, wird in Alkohollösung gebraucht. Das Handelsprodukt (das beim Kochen mit Wasser diesem eine intensive blaue Farbe erteilen muß) wird in 96 proz. Alkohol in der Wärme gelöst, filtriert und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Zur Herstellung der Indikatorenflüssigkeit werden 0,2 g in 100 ccm Alkohol gelöst. Es hat weit mehr Analogie mit Methylorange als mit Lackmus, dem es nur darin ähnelt, daß es von Säuren rot gefärbt und durch Alkalien wieder gebläut wird. Es ist bedeutend empfindlicher als Lackmus, namentlich auch in der Anwendung als Reaktionspapier. Es ist nicht geeignet zur Titration von Carbonaten, Sulfiten und Sulfiden, aber zu der von Boraten und Silikaten. Neutrale Chromate reagieren damit stark alkalisch, die sauren Chromate neutral, was gestattet, eine Beimischung von neutralem Chromat zu saurem durch Lackmoidpapier zu entdecken (Lackmuspapier ist hierzu nicht brauchbar). Zur Titration organischer Säuren ist es nicht brauchbar, ebensowenig bei Gegenwart von salpetriger Säure, Schwefelwasserstoff und anderen schwachen Säuren.

Nach Messner (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 449; 1903) eignet sich Lackmoid am besten von allen Indikatoren zur Titration von Chinaalkaloiden in alkoholischer Lösung.

Blaues Lackmoidpapier zeigt auch bei künstlicher Beleuchtung eine reinblaue Farbe, während Lackmuspapier dann violett erscheint; es ist kaum empfindlicher als dieses. Rotes Lackmoidpapier (das man vor Luft geschützt aufbewahren muß) ist empfindlicher als rotes Lackmuspapier und hält den Farbstoff besser fest.

Verschiedene Azofarbstoffe sind dem Methylorange analog, aber stehen ihm sämtlich nach. Von Dimethylamidoazobenzol und von Äthylorange ist bereits die Rede gewesen (S. 86). Tropäolin 00 (Orange IV, Diphenylaminorange) wurde schon vor Einführung des Methylorange von v. Miller empfohlen (Ber. **11**, 460; 1878) und findet sich noch jetzt als Indikator im Handel. Es färbt sich ebenso wie Methylorange durch stärkere Säuren rot und wird von Kohlensäure nicht verändert; es steht aber dem Methylorange an Empfindlichkeit so weit nach, daß es für irgend genaueres Arbeiten als ganz unbrauchbar bezeichnet werden muß. Es ist daher zu bedauern, daß es (hoffentlich jetzt nicht mehr so oft wie früher) häufig mit Methylorange verwechselt und sogar nicht selten von den Verkäufern statt desselben geliefert worden ist. Dem Methylorange sehr ähnlich scheint die von Troeger und Hille (J. pr. Chem. [2] **68**, 297; 1903) beschriebene Diaminoazotoluolsulfosäure zu sein.

Rubrescin ist ein von Rosenfeld und Silber (Chem.-Ztg. **26**, Rep. S. 130; 1902) gefundener Indikator. Er wird hergestellt

durch Schmelzen von 50 g Resorcin und 25 g Chloralhydrat im Ölbade bei 160° und Reinigen der gepulverten Schmelze durch Behandeln mit Chloroform in der Wärme. Der Indikator hat stark sauren Charakter und ist gegen Alkalien viel empfindlicher als Phenolphtalein. Ein Tropfen einer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge in 100 ccm Wasser behält die rote Färbung eine Stunde, während die Phenolphtaleinfärbung unter gleichen Umständen nach einigen Sekunden verschwindet. Ebenso empfindlich sind Borax und Natriumcarbonat. Durch Säure verschwindet die Farbe bei geringer Intensität; bei größerer geht sie in gelb über.

Joedosin, im Handel auch als Erythrosin oder Pyrosin zu finden, ist Tetrajodfluorescein. Es wird nicht in der gewöhnlichen Alkalimetrie gebraucht, wohl aber (nach Förster und Mylius Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 248; 1892; Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 233; 1907) zur Nachweisung äußerst geringer Mengen von Alkalien, z. B. solcher, wie sie durch die Angriffe des Wassers auf Glas entstehen. Man verwendet eine Lösung von 2 mg Eosin in 1000 ccm sorgfältigst gereinigten, aber wasserhaltigen Äthers, wovon man 10—20 ccm zu 50 bis 100 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit setzt und schüttelt. Bei Gegenwart von freiem Alkali erscheint die unterste Schicht rosa, welche Farbe durch Säure verschwindet. Der Indikator läßt sich auch kolorimetrisch anwenden. Besonders gut eignet er sich auch zur Bestimmung von Alkaloiden. Nach Glücksmann (Chem. Zentralbl. **1902**, II, 476) ist er indifferent gegen Kohlensäure.

Rupp und Loose (Ber. **41**, 3906; 1908) wenden zur Titration von sehr schwach alkalischen, hundertstelnormalen Lösungen die p-Dimethylamino-azobenzol-o-carbonsäure an, der sie den Namen Methylrot geben. Zur Darstellung des Indikators werden 5 g o-Amidobenzoesäure in etwa 100 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung mit 20 ccm konz. HCl versetzt. Hierauf wird mit einer Lösung von 2,5 g $NaNO_2$ in wenig Wasser diazotiert und mit einer Lösung von 4,65 g frisch destilliertem technischen Dimethylanilin (gelöst in 25 ccm Alkohol und ca. 5 ccm HCl) gekuppelt. Man gießt nach halbstündigem Erhitzen in Wasser, der ausgeschiedene Azofarbstoff wird filtriert, auf Ton abgepreßt und mit heißem Eisessig aufgenommen. Der siedenden Lösung setzt man bis zur Trübung Wasser zu, worauf beim Erkalten der Farbstoff in glänzenden violetten Nadeln auskristallisiert. Als Indikator verwendet man die 0,2 proz. Lösung des kristallisierten Präparats. Der Umschlag vollzieht sich von schwachgelblich in alkalischer und neutraler Lösung zu violettrot in saurer Lösung, ähnelt also dem Umschlage von Methylorange. Infolge des größeren Farbenkontrastes tritt die „bräunliche" Übergangsfarbe des Methylorange nicht auf. Der Indikator eignet sich zur Titration von schwachen Basen, von Ammoniak und Pflanzenalkaloiden.

Salicylsaures Eisenoxyd wird von Jul. Wolff (Compt. rend. **130**, 1128; 1900) als Indikator für starke Säuren in Gegenwart von Borsäure verwendet, um dann die Borsäure für sich bestimmen zu können. Die violette Farbe geht bei der Sättigung der Schwefel-

säure in ein Krapp-Orange über. Wie Lunge gezeigt hat, besitzt dieser Indikator keine Vorzüge vor Methylorange (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 203; 1904).

Kongorot wird durch Säuren blau gefärbt, durch Alkalien wird die rote Farbe wiederhergestellt. Freie Kohlensäure färbt es blauviolett; saure Salze wirken nicht ein, so daß man damit z. B. freie Säure im Aluminiumsulfat nachweisen könnte. Dieser Indikator wurde anfangs sehr gerühmt und viel angewendet. Bald aber erkannte man, daß er für die Mehrzahl der Fälle unanwendbar und sehr wenig empfindlich sei. Nach Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 175; 1887) ist Kongorot ein Indikator von nur zweifelhaftem Werte, da ihm namentlich die Empfindlichkeit des Farbenüberganges mangele, da Salze (Sulfate, Chloride, Nitrate aller Alkalien) die Undeutlichkeit des Endpunktes erhöhen, und da es selbst zur Auffindung freier Säure, wofür es in erster Linie bekanntlich empfohlen wird, weniger empfindlich sei als alle anderen zu gleichem Zwecke hervorragend geeigneten Indikatoren. Ebenso ist man davon zurückgekommen, das Kongorot-Reaktionspapier dem Lackmuspapier gleichzustellen oder es ihm gar vorzuziehen.

Nicht anwendbar ist das Kongorot in heißen Lösungen sowie in Gegenwart von salpetriger Säure und für alle schwächeren Säuren.

Methylviolett wird zuweilen dazu benützt, um Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure neben größeren Mengen Mineralsäuren nachzuweisen. In die Lösung der mit Methylviolett versetzten Salze der oben genannten schwachen Säuren läßt man Normalschwefelsäure (oder verdünntere) einfließen. Da der Indikator gegen die schwachen Säuren unempfindlich ist, erfolgt der Umschlag von violett über blau, grün in braungelb an dem Punkte, wo eine Spur freie Mineralsäure vorhanden ist.

Cochenilletinktur wird durch Extraktion von 1 Teil Cochenille oder Handelskarminsäure mit 100 Teilen 25 proz. Alkohols dargestellt. Mit Alkali tritt violette, mit Säure gelbrote Färbung auf. Der Indikator besitzt gegenüber Methylorange wesentliche Nachteile, so daß seine Verwendung nicht ausgedehnt ist. Nach Glaser wird Cochenille zum Nachweise von Carbonaten in Mineralien und Gesteinsarten (Ton) benützt. Der Indikator löst Calciumcarbonat und färbt sich bei dessen Gegenwart karminrot.

Paranitrophenol wird von manchen an Stelle des Methylorange empfohlen (namentlich von Spiegel, Berl. Ber. **33**, 2640; 1900; Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 715; 1904). Es wird in 2 proz. alkoholischer Lösung verwendet und zeigt in alkalischen Flüssigkeiten eine gelbe Farbe, die bei der Neutralisation mit starken Säuren verschwindet. Gegen Kohlensäure ist es nur wenig empfindlich, aber entschieden mehr als Methylorange, wie Lunge gezeigt hat (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 560; 1903); Glaser (S. 70) stellt es deshalb unter die Indikatoren der zweiten Klasse. Schon aus diesem Grunde ist es durchaus nicht so gut brauchbar wie Methyl-

orange; aber auch darum nicht, weil das Verschwinden der gelben Farbe oder ihr erstes Auftreten so allmählich geschieht, daß es nur für ein scharfes Auge mit genügender Genauigkeit und immer nur bei gutem Tageslicht und mit Anstrengung sicher bemerkt wird. Nach Glaser soll man es mit Vorteil als Zusatz zum Dampfkesselwasser brauchen, dessen bleibend alkalische Reaktion nach Zusatz von Soda usw. es im Wasserstandsglase anzeigt, weil es sich auch bei 150° noch nicht wie andere Indikatoren zersetzte.

Goldberg und Naumann (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 644; 1903) erhielten bessere Resultate, wenn sie ziemlich große Mengen des Indikators anwendeten, bestätigen aber seine Empfindlichkeit gegen Kohlensäure und die gegenüber dem Methylorange viel schwierigere Erkennung des Farbenüberganges.

Weniger brauchbar ist nach Lunges Versuchen das Orthonitrophenol.

Hämatoxylin kommt als alkoholischer Extrakt zur Verwendung (0,5 g reines Hämatoxylin in 100 ccm Alkohol gelöst). Mit Säuren wird Hämatoxylin gelb, mit Basen violett. Es ist früher vielfach zur Titration von Alkaloiden empfohlen, jetzt aber für diesen Zweck durch Jodeosin und Methylrot verdrängt worden.

Alizarin wird in 0,5 proz. alkoholischer Lösung angewendet. Mit Basen wird der Indikator rot, mit Säuren erfolgt Farbenumschlag nach gelb.

Indikatoren der dritten Klasse.

Curcuma hat nur Bedeutung in seiner Anwendung als Reaktionspapier. Das gelbe Papier wird durch Alkalien rotbraun, aber seine Empfindlichkeit steht derjenigen des Lackmuspapiers bedeutend nach. Es hat im wesentlichen nur Bedeutung für die Titration von dunkelgefärbten Lösungen organischer Säuren, bei denen die anderen Indikatoren versagen, und für Nachweis von Borsäure. Wird Curcumapapier mit Borsäurelösung oder der salzsauren Lösung eines Borats befeuchtet und vorsichtig getrocknet (sonst tritt Verflüchtigung der Borsäure ein), dann nimmt das Papier eine rote Farbe an.

Poirriers Blau C4B (Engel und Ville, C. r. **100**, 1073; 1885; Engel, Zeitschr. f. anal. Chem. **27**, 30; 1888) würde eine große Lücke ausfüllen, wenn es allgemeiner brauchbar wäre. Dieser Farbstoff wird schon durch die allerschwächsten Säuren verändert, gegen die alle anderen Indikatoren unempfindlich sind. Borax, welches gegen alle anderen Indikatoren alkalisch ist, reagiert gegen Poirriers Blau sauer, und die saure Reaktion hört erst bei völliger Neutralisation der Borsäure auf. In gleicher Weise reagieren auch einfachsaure phosphorsaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch, gegen Phenolphtalein neutral sind, gegen den neuen Indikator sauer, und auch hier tritt erst bei völliger Sättigung der Phosphorsäure der Farbenumschlag ein. Arsensäure verhält sich ganz analog der Phosphorsäure. Man wollte diesen Indikator namentlich zur Bestimmung von ätzenden

neben kohlensauren Alkalien verwenden. Da dies aber nur in ganz konzentrierten Lösungen mit irgendwelcher Genauigkeit geschehen kann, weil durch Hydrolyse große Unregelmäßigkeiten entstehen, so ist der Indikator kaum praktisch brauchbar.

Nicht selten zeigen, wie aus obigem ersichtlich, verschiedene Indikatoren bei einer und derselben chemischen Substanz verschiedene Reaktion an. So ist neutrales Kaliumchromat und Natriumacetat gegen Phenolphtalein neutral, gegen Lackmus und Curcuma schwach alkalisch und gegen Poirriers Blau ist das Acetat sauer. Einfachsaure phosphorsaure und arsensaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch reagieren, sind gegen Phenolphtalein neutral und gegen Poirriers Blau sauer. Ebenso reagiert Borax, welcher gegen alle anderen Indikatoren alkalisch ist, sauer gegen Poirriers Blau. Borsäure, die auf Curcumapapier bekanntlich eine den Alkalien ähnliche rote Färbung erzeugt, ist ohne Einwirkung auf Methylorange, so daß man die Säure unter Anwendung von Methylorange mit Boraxlösung titrieren kann. — Urin, der gegen Lackmus und Phenolphtalein meist sauer reagiert, verhält sich gegen Lackmoid stark alkalisch. — Frische Milch zeigt gegen Lackmus neutrale Reaktion und ist gegen Lackmoid entschieden alkalisch, gegen Phenolphtalein entschieden sauer usw.

Reagenspapiere.

Sie dienen gewöhnlich, um saure oder basische Reaktion einer Flüssigkeit anzuzeigen, und werden zu diesem Zwecke selbst umgekehrt schwach basisch oder sauer gemacht. Oft schreibt man (nach Mohr) vor, dazu feines, weißes Schreibpapier zu nehmen, weil auf diesem ein aufgebrachter Tropfen sich nicht so weit ausbreitet. Aber bei gefärbten Flüssigkeiten oder solchen, welche störende Salze enthalten, ist nach Glaser Filtrierpapier besser, weil hier der sich ausbreitende Tropfen den Farbstoff bzw. das Salz in der Mitte zurückläßt, und am Rande eine deutlichere Reaktion entsteht. Das Papier muß dazu vorher gut ausgewaschen und getrocknet werden. Die Firma Schleicher & Schüll in Düren liefert ein besonders dazu geeignetes Papier. Fertige Reagenspapiere von besonders großer Empfindlichkeit liefert Dr. Karl Dieterich, Helfenberg bei Dresden.

Bei Schreibpapier streicht man die Lösung des Indikators auf, bei Filtrierpapier tränkt man dieses durch Eintauchen; beide werden getrocknet durch Aufhängen an Schnüren in einem gegen saure und ammoniakalische Dämpfe geschützten Raum, unter öfterem Umhängen.

Für schwache Basen eignet sich am besten Papier mit Indikatoren der ersten Klasse, für schwache Säuren solches der dritten Klasse; für starke Basen und Säuren sind sie alle gleich empfindlich.

Glaser gibt folgende Tabelle, welche zeigt, bei welcher Verdünnung die saure bzw. alkalische Reaktion eben nicht mehr bemerklich ist.

	Schwefelsäure	Natronlauge	Ammoniak
Gelbes Methylorangepapier	$^1/_{1000}$ N.	—	—
Rotes Kongopapier	$^1/_{10000}$ N.	—	—
Blaues Lackmoidpapier	$^1/_{10000}$ N.	—	—
Rotes Lackmoidpapier	—	$^1/_{2000}$ N.	$^1/_{2000}$ N.
Blaues Lackmuspapier	$^1/_{10000}$ N.	—	—
Rotes Lackmuspapier	—	$^1/_{3000}$ N.	$^1/_{3000}$ N.
Violettes Azolitminpapier	$^1/_{4000}$ N.	$^1/_{6000}$ N.	$^1/_{5000}$ N.
Curcumapapier	—	$^1/_{3000}$ N.	$^1/_{3000}$ N.
Phenolphtaleinpapier	—	$^1/_{2000}$ N.	$^1/_{2000}$ N.

Im Einzelfalle wird jedoch nach Glaser selbst die Empfindlichkeit sehr verschieden von obigen Zahlen ausfallen, je nach der Herstellungsweise der Reagenspapiere.

Reagenspapiere werden meist für qualitativen Nachweis von Säuren oder Basen benutzt, für quantitative Zwecke namentlich bei gefärbten Flüssigkeiten und solchen, welche einen der Flüssigkeit selbst hinzugesetzten Indikator zerstören.

Die Reagenspapiere müssen stets in gut verschlossenen Gefäßen und vor Licht geschützt aufbewahrt werden, entweder in dicht schließenden Holz- oder Metallbüchsen oder in mit schwarzem Papier umgebenen Glasflaschen. Auch Feuchtigkeit zerstört sie bald.

Weitaus am häufigsten benutzt man Lackmuspapier, blaues, rotes und violettes (neutrales). Man verwendet dazu nach S. 86 gereinigte Lackmustinktur oder Lösung von Azolitmin (0,1 g in 100 ccm). Direkt verwendet färben sie das Papier matt blau; anderenfalls setzt man der Lösung eine Spur Alkali zu; für rotes Papier natürlich eine Spur Säure; violettes erhält man durch Mischen beider Lösungen. Man muß eine Probe machen und trocknen, um sich von der richtigen Nuance zu überzeugen; denn ein im feuchten Zustande violettes Papier z. B. wird beim Trocknen blau. Neutrales Azolitminpapier wird namentlich für die Titrierung schwacher Säuren verwendet.

Methylorangepapier wird als gelbes und rotes verwendet. Das gelbe, aus der Methylorangelösung direkt dargestellt, soll nur schwach gefärbt sein; es dient namentlich zur Nachweisung von freien Mineralsäuren neben schwachen Säuren, z. B. freier Schwefelsäure in Essigsäure, Aluminiumsulfat, Zinksulfat; auch, aber weniger gut, zum Titrieren von Pyridin. Das rote, mit angesäuerter Lösung hergestellte Papier kann zur Nachweisung von Basen dienen, ist jedoch nicht sehr empfindlich.

Phenolphtaleinpapier dient als farbloses zur Nachweisung von freien Basen, steht aber dem roten Lackmuspapier an Empfindlichkeit nach. Rotes Phenolphtaleinpapier ist zu wenig haltbar gegen Luftkohlensäure und Licht und daher kaum brauchbar.

Curcumapapier, aus alkoholischem Extrakt der Curcumawurzeln bereitet, bräunt sich mit Alkalien (freien oder kohlensauren) und alkalischen Erden, ist aber sehr wenig empfindlich. Sein

eigentliches Feld hat es für Nachweisung von Borsäure und Uransalzen.

Kongopapier, blaues für Alkalien, rotes für Säuren, ist wenig empfindlich (siehe S. 98). Schwache Basen, wie Pyridin, Anilin, Toluidin lassen sich bei Anwendung von Kongorotpapier ziemlich gut titrieren. Als Endpunkt gilt das Erscheinen eines deutlich blauschwarzen Randes, der bald verschwindet, nachdem man einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf das Papier gebracht hat.

Lackmoidpapier hat vor dem Lackmuspapier meist kaum einen Vorzug. Man benutzt es für stärkere organische Säuren und für Prüfung der sauren Chromate, die bei Anwesenheit von neutralem Chromat das rote Lackmoidpapier blau, bei Anwesenheit von freier Chromsäure das blaue Papier rot färben, welche Farben nach Abwaschung der gefärbten Chromatlösung hervortreten. Das rote Lackmoidpapier hat außerordentlich große Neigung, sich zu bläuen, schon durch die Feuchtigkeit der Hand.

Metanilgelbpapier wird von Linder (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 485; 1908) empfohlen. Das mit dem Farbstoffe imprägnierte Papier muß bei der Beurteilung des Farbenumschlages trocken sein. Beim Arbeiten mit Flüssigkeiten muß es nachher bei ca. 40° C getrocknet werden. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure erzeugen ein tiefes, bleibendes Violett, Flußsäure ein nach 3 Stunden verschwindendes Violett. Keine Färbung tritt mit schwefliger Säure, Chlor, Schwefelwasserstoff, Essigsäure und nitrosen Gasen auf. Besonders gut anwendbar ist das Metanilgelbpapier beim Nachweis von Schwefelsäure in Gegenwart von schwefliger Säure und nitrosen Gasen beim Bleikammerprozeß und zum Nachweis von Mineralsäure in Essig (nach Zersetzung der zuweilen vorhandenen Acetate).

Normallösungen.

Für technisch-chemische Untersuchungen wird eine große Anzahl von Normallösungen gebraucht, von denen die nur für spezielle Zwecke bestimmten natürlich in dem Abschnitte beschrieben werden, wo ihre Anwendung vorkommt. An dieser Stelle behandeln wir nur diejenigen Normallösungen, welche allgemeinere Verwendung haben und in vielen Zweigen der Technik gleichzeitig verwendet werden.

Allgemeines.

Die Normallösungen werden entweder nach Äquivalenten oder auf Gewichtseinheiten der zu bestimmenden Substanz gestellt oder (wenn sie nicht leicht unverändert aufzubewahren sind) nur ungefähr eingestellt und für jede Versuchsreihe von neuem titriert.

Am häufigsten kommt die erstgenannte Art in Anwendung. Man versteht dann unter „Normallösung“ im engeren Sinne, auch

„$^1/_1$ Normallösung“, eine Flüssigkeit, von der jedes Liter ein Wasserstoffäquivalent des zu untersuchenden Bestandteiles in Gramm anzeigt. Daß dann eine $^1/_2$ normale, $^1/_5$ normale, $^1/_{10}$ normale Lösung (oft abgekürzt in $^1/_2$ N., $^1/_5$ N., $^1/_{10}$ N.) entsprechend geringere Mengen anzeigen, versteht sich von selbst.

Meist, aber nicht immer, bezieht sich das Verhältnis des Grammäquivalents auch auf die Zusammensetzung der Normallösung selbst. So enthält z. B. eine $^1/_1$ N.-Salzsäure 36,468 g H Cl im Liter; eine $^1/_1$ N.-Schwefelsäure, da H_2SO_4 zwei vertretbare Wasserstoffatome enthält, $\frac{98{,}086}{2} = 49{,}043$ g H_2SO_4 eine $^1/_5$ N.-Schwefelsäure $\frac{98{,}086}{2 \times 5}$ $= 9{,}8086$ g H_2SO_4, usw. Aber dies ist eigentlich nur ein Zufall. Es kommt nicht darauf an, was die Normallösung enthält, sondern was sie anzeigt. Eine $^1/_1$ Normalsalzsäure soll im Liter je ein Grammäquivalent einer Base anzeigen, also z. B. 40,008 g Na OH oder $\frac{171{,}386}{2} = 85{,}693$ g Ba $(OH)_2$, und dies wird allerdings der Fall sein, wenn sie ein Grammäquivalent H Cl = 36,468 im Liter enthält. Aber eine $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung ist nicht eine solche, welche $^1/_{10}$ Äquivalent K Mn O_4 $= \frac{158{,}03}{10} = 15{,}803$ g im Liter enthält, sondern eine solche, welche $^1/_{10}$ Äquivalent Sauerstoff $= \frac{16}{2 \times 10} = 0{,}8$ g O per Liter abgibt. Da nun nach der Gleichung:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,Mn\,SO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$

2 Molekel K Mn O_4 liefern müssen: $5 \times 16 = 80$ O, so brauchen wir für eine $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung: $\frac{2 \times 158{,}03}{100} = 3{,}1606$ g reines Kaliumpermanganat, also nur ein Fünftel des obigen Betrages von 15,803 g.

Die Normallösungen, welche nach Äquivalenten gestellt sind, haben den Vorteil, daß man sie ohne weitere Rechnung auf alle Fälle anwenden kann, für die man sie überhaupt brauchen kann. Eine $^1/_1$ N.-Natronlauge wird also pro ccm 0,036 468 g H Cl oder 0,049 043 g H_2SO_4 oder 0,063 018 g HNO_3 anzeigen; eine $^1/_1$ N.-Schwefelsäure oder $^1/_1$ N.-Salzsäure gibt uns pro ccm 0,031 g Na_2O oder 0,040 08 g Na OH oder 0,053 g Na_2CO_3 oder 0,056 108 g K OH oder 0,06 91 g K_2CO_3 usw. an. Eine $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung zeigt 0,005 585 g Fe oder 0,006 302 g $C_2H_2O_4 . 2\,H_2O$ an. Es ist daher weitaus das Gebräuchlichste, solche für mehrfache Zwecke anwendbaren Normallösungen nach dem Äquivalentverhältnisse darzustellen.

Aber schon bei Lösungen dieser Art empfiehlt sich in besonderen Fällen ein anderer Modus. Gesetzt, ein Techniker habe bei der Titrierung ein ausschließliches Interesse daran, zu vergleichen, ob eine ge-

wisse, ihm gelieferte (oder von ihm zu liefernde) Ware einem bestimmten Gehalte entspricht, dann wird es für ihn viel bequemer, weil zeitersparend sein, wenn er die Titrierflüssigkeit so stellt, daß sie eine einfache Gewichtsmenge der vorliegenden Substanz, sei es 1 oder 5 oder 10 g per Liter usw., anzeigt.

Dieser Modus der Titerstellung ist vor allem da angebracht und ganz allgemein zu empfehlen, wo eine Lösung immer oder doch fast ausschließlich nur zur Bestimmung einer einzigen Substanz dient, z. B. Silberlösung für Bestimmung des Gehaltes an Chlornatrium, sei es in Produkten der Soda- oder der Salinenindustrie, im Chilisalpeter, im Trink- oder Kesselspeisewasser, im Sulfat usw., oder umgekehrt Chlornatriumlösung zur Bestimmung des Silbers. Es hat dann gar keinen Zweck, die Lösungen auf Äquivalente zu stellen, also etwa eine $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, die pro ccm 0,05846 g Na Cl anzeigt, was beim Titrieren jedesmal eine nicht gut im Kopfe auszuführende Rechnung verursacht; viel besser bereitet man z. B. durch Auflösen von 2,906 g reinem Silbernitrat im Liter eine Lösung, welche pro ccm 0,001 g Na Cl anzeigt.

Ein dritter Modus ist der, daß man den Titer überhaupt nicht nach chemischen Formeln, sondern nach empirischen Proben stellt. Um z. B. Gerbstoff nach der Löwenthalschen Methode durch Permanganatlösung zu bestimmen, würde es ganz nutzlos sein, eine auf die chemische Formel des reinen Tannins gestützte, den zur Oxydation desselben erforderlichen Sauerstoff repräsentierende Menge von Kaliumpermanganat abzuwägen. Das würde gar keinen Wert haben, da der Permanganatverbrauch hier nicht wie bei anorganischen oder einfachen organischen Substanzen (Oxalsäure) direkt aus der Formel abzuleiten und unter allen Umständen derselbe ist, vielmehr kommt es auf die Art der Ausführung, die Temperatur, die Schnelligkeit des Zusatzes usw. an, und man muß daher den Titer des zunächst in willkürlicher, einfacher Menge abgewogenen Permanganats mit einem wirklichen Tannin, Hautpulver u. dgl. empirisch feststellen.

Normalsäuren.

Von diesen braucht man eigentlich nur die Salzsäure und für gewisse Zwecke (aber nicht der Alkalimetrie) die Oxalsäure zu verwenden. Die früher allgemein angewendete Normalschwefelsäure ist vollkommen überflüssig und ist heut sehr allgemein durch Salzsäure verdrängt worden, die den dreifachen Vorzug besitzt, daß sie für mehr Fälle (nämlich auch für Titration von Erdalkalien usw.) anwendbar ist, daß man die Kontrolle ihres (zunächst auf reines Natriumcarbonat zu stellenden) Titers durch gewichtsanalytische Bestimmung mit Silbernitrat viel genauer als diejenige der Schwefelsäure durch Chlorbaryum vornehmen kann, und daß sie in der Kälte eine erheblich stärkere Avidität als Schwefelsäure hat; auch bewirkt ihr Charakter als einbasische Säure das Fortfallen mancher durch Hydrolyse bei sauren Sulfaten vorkommender Störungen.

Es gibt in der Tat keinen einzigen Vorzug, den die Schwefelsäure als Normalsäure aufweisen könnte; sie ist deshalb vollkommen entbehrlich und wird hier um so weniger berücksichtigt werden, als ihre Bereitung genau wie diejenige der Normalsalzsäure stattfindet.

Normalsalpetersäure ist ebenfalls fast ganz entbehrlich. Sie kann überall durch Salzsäure ersetzt werden, mit einziger Ausnahme des Falles, wo man in einer alkalischen Lösung (z. B. Rohsodalauge) das Chlorid durch Silbernitrat mit Kaliumchromat als Indikator bestimmen will und zu diesem Zwecke genau so viel Normalsalpetersäure zusetzt, als nach der früheren Titrierung mit Salzsäure zur Neutralisierung des Alkalis erforderlich ist. Dazu braucht man aber gar keine titrierte Salpetersäure, wenn man als Indikator für die Neutralisation Methylorange anwendet; auch kann man den Säureüberschuß ohne Gefahr für die Silbertitration mit Soda oder Natriumbicarbonat in geringem Überschuß abstumpfen.

Normaloxalsäure ist zwar von F. Mohr als „Grundlage der Alkalimetrie" aufgestellt worden, hat aber so viele Schattenseiten, daß sie wohl in der Alkalimetrie kaum mehr angewendet wird, außer allenfalls zur Urprüfung der Titerflüssigkeiten, worin sie aber auch dem Natriumcarbonat weit nachsteht. Eine besser berechtigte Verwendung findet sie namentlich zur vorläufigen Titerstellung von Permanganatlösung und zur Bestimmung der „Basis" im Weldon-Schlamme, also einer heut nur sehr wenige außerenglische Fabriken interessierenden Operation.

Als Grundlagen (Ursubstanzen) für die Alkalimetrie und Acidimetrie sind viele verschiedene Substanzen angewendet worden, von denen die wichtigeren später erwähnt werden sollen.

Allen übrigen sowohl an Verbreitung wie an wirklichem Wert weit vorausstehend ist das Natriumcarbonat, das sich mit größter Leichtigkeit vollkommen rein und wasserfrei darstellen und abwägen und mit größter Genauigkeit mittels Salzsäure und Methylorange (bei gehörigen, allerdings recht umständlichen Vorsichtsmaßregeln, auch mit Lackmus oder Phenolphtalein, vgl. S. 89 u. 92) titrieren läßt. Man findet im Handel „chemisch reine Soda", welche keine irgend wägbaren Mengen von Chlorid enthält, und man kann sich solche auch aus reinem Natriumbicarbonat leicht herstellen (das man erforderlichenfalls noch durch Auswaschen mit kleinen Mengen destillierten Wassers völlig von Chlorid und Sulfat befreit, vgl. u.), wobei man zugleich die Forderung verwirklichen muß, eine sowohl von Natriumoxyd wie von Wasser vollkommen freie Substanz darzustellen.

Will man „reine Soda" des Handels direkt verwenden, so muß man sich unbedingt überzeugen, daß sie sich völlig klar in Wasser löst, nach Neutralisierung mit Salpetersäure keine Trübung mit Silbernitrat und nach Übersättigung mit Salzsäure keine Reaktion auf Sulfate zeigt. Man löse dabei keine zu geringe Menge, etwa 2—3 g auf, ver-

säume aber natürlich nicht, die Lösung so weit zu verdünnen, daß keine Ausscheidung von Chlorbaryum eintreten kann. Eine ganz schwache Opaleszenz mit Silbernitrat wird häufig beobachtet werden, aber der einigermaßen geübte Chemiker kann schon beurteilen, ob eine quantitativ überhaupt bestimmbare Menge von Chlorid vorhanden ist. Gesetzt, die Soda habe sich als rein erwiesen, so muß sie in wasserfreien Zustand übergeführt werden. Zu diesem Zwecke erhitzt man die Soda in einem Platintiegel in einem ca. 15 cm breiten Sandbade auf 270—300° unter öfterem Umrühren des Inhaltes, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist. Hierzu genügt in allen Fällen ½ Stunde, ohne das Anwärmen zu rechnen. Man umgibt den Tiegel außen ebenso hoch mit Sand, wie die Soda innen reicht, und bringt ein (ordinäres) Thermometer dicht daneben oder auch in dem Platintiegel selber an. Dies ist ganz ebenso bequem wie das Erhitzen über offener Flamme, bei dem sich eine Überhitzung, welche zur Bildung von Natriumoxyd führt, schwer vermeiden läßt.

Die erhitzte Substanz wird noch warm in ein gut verschließbares Wägegläschen geschüttet und mit diesem im Exsikkator aufbewahrt; oder aber man läßt den Platintiegel im Exsikkator erkalten und wägt aus ihm die für die Titerstellung bestimmten (3—5) Proben gleich direkt hintereinander in ebensoviele Bechergläser aus, wobei der Tiegel auf der Wage immer bedeckt sein muß.

Wenn man mit Natriumbicarbonat beginnt, so muß man es natürlich ebenfalls wie oben auf Freisein von unlöslichen Substanzen, von Chlorid und Sulfat prüfen. Sollte es die beiden letzteren noch enthalten, so läßt es sich wegen seiner Schwerlöslichkeit davon durch Auswaschen befreien; man kann es aber leicht gleich rein genug kaufen. Man kann es nun, ganz wie die Soda, im Platintiegel durch Erhitzen von dem zweiten Äquivalent Kohlensäure und dem Wasser befreien, aber es ist weit sicherer, die Erhitzung bei mäßiger, geregelter Temperatur vorzunehmen. Lunge hat (Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 522; 1897) gezeigt, daß das Bicarbonat schon durch wenige Minuten dauernde Erhitzung auf 260—270° vollkommen in Na_2CO_3 übergeführt wird. Wenn man das Muster im Sandbade oder Luftbade ½ oder 1 Stunde nicht über diese Temperatur erhitzt, so wird man sicher sein, weder Bicarbonat noch Wasser noch Natriumoxyd darin zu haben.

Obwohl man mit Leichtigkeit im Handel genügend reines Bicarbonat erhalten kann, so muß der Techniker doch manchmal aus äußeren Gründen mit einer unreinen Ware vorlieb nehmen und muß sie dann selbst reinigen, um zu einer reinen Ursubstanz für Titerstellung zu gelangen. Reinitzer (Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 551; 1894) verfährt dazu wie folgt: Man erwärmt ca. 250 ccm destilliertes Wasser in einem hohen Becherglase (am besten aus Jenaer Geräteglas) auf 80° und trägt unter Umrühren kleine Mengen Bicarbonat bis zur Sättigung ein, wobei ein Teil der Kohlensäure unter Aufschäumen entweicht. Wenn sich auch beim Umrühren nichts mehr auflöst, filtriert

man durch einen Faltenfilter, am besten im Warmwassertrichter, in einen Kolben und kühlt auf 10 bis 15° ab. Dabei scheidet sich eine reichliche Menge eines grobkristallinischen Salzes ab, ein Gemenge von Bicarbonat und „Trona“ ($^4/_3$ Carbonat, vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 3, 446, 573; 1893), das sich ohne Anwendung eines Papierfilters und daher ohne Verunreinigung durch Papierfasern durch einen Trichter, dessen Hals mit einem Platinkonus[1]) verschlossen ist, von der Mutterlauge trennen läßt. Man saugt diese ab, wäscht einige Male mit kleinen Mengen kalten Wassers nach, die jedesmal wieder vollständig abgesaugt werden, überträgt das Salz in eine Platinschale, die man bis zu einer bei Tageshitze kaum sichtbaren Rotglut erhitzt[2]); nach dem Erkalten wird es zerrieben und wieder getrocknet. Die Angaben von Higgins (Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 958; 1900), von Sörensen und Andersen (Zeitschr. f. analyt. Chem. **44**, 156; 1905), Sebelien (Chem.-Ztg. **29**, 638; 1905) und North und Blakey (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 396; 1905), wonach beim Erhitzen von Soda oder Natriumbicarbonat auf 270° in Betracht kommende Mengen Natriumoxyd gebildet würden, sind von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 231; 1904 und **18**, 1520; 1905) widerlegt worden. Dort findet sich auch der Nachweis, daß die von North und Blakey (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 396; 1905) vorgeschlagene Methode, in einer feuchten Kohlensäureatmosphäre belassenes und dann über Schwefelsäure getrocknetes Natriumbicarbonat als Urtitersubstanz zu verwenden, zu unzuverlässigen Resultaten führt.

Jedenfalls müssen für die Herstellung oder Kontrolle einer Normalsäure die entsprechenden Mengen von Soda jedesmal einzeln abgewogen werden; man darf nicht, wie es manchmal vorgeschrieben und selbst in Hochschul-Laboratorien geübt wird, etwa eine Normal-Sodalösung, sagen wir von 53 g im Liter, herstellen und von dieser für die einzelnen Versuche bestimmte Mengen herauspipettieren. Dadurch belastet man sich mit den auch bei justierten Meßgefäßen noch immer vorhandenen Ungenauigkeiten der Abmessung, des Ablaufens usw., Ungenauigkeiten, die vielmal größer sind als die Fehler beim Abwägen, und die bei einer so wichtigen Operation, wie es die Zubereitung einer für längere Zeit dauernden Normallösung ist, unbedingt vermieden werden müssen.

Sörensen (Zeitschr. f. analyt. Chem. **36**, 639; 1897; **42**, 333, 512; 1903; **44**, 156; 1905), empfiehlt, statt der Soda das Natriumoxalat als Ursubstanz anzuwenden, das allerdings den Vorteil besitzt, auch für die oxydimetrischen Methoden dieselbe Rolle zu spielen.

---

[1]) Oder einfach durch einen lose eingesetzten Glasstopfen.

[2]) Wenn man nach dieser Vorschrift arbeitet, wäre man bei den hier in Frage kommenden größeren Mengen keineswegs sicher, nicht einzelne Stellen zu überhitzen und Spuren von Natriumoxyd zu erzeugen. Man wird weit besser das Salz nur scharf trocknen, zerreiben und mischen und dann die für Titerstellung bestimmten kleinen Mengen im Sandbade oder Luftbade auf 270° erhitzen; vgl. S. 106.

Nach ihm kann man dieses Salz leicht frei von Kristallwasser erhalten, und sei es nicht hygroskopisch. Das von Kahlbaum nach seinen Angaben hergestellte, mit Alkohol gefällte und bei 240° getrocknete Salz könne man ohne weiteres oder allenfalls nach einigen Stunden Trocknens im Wasserbadschrank zur Titerstellung verwenden. Man erhitzt eine genau abgewogene Menge des Salzes im Platintiegel mit aufgelegtem Deckel vorsichtig $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde über einer kleinen Leuchtgasflamme oder einer Berzelius'schen Spirituslampe. Bei Verwendung von Leuchtgas setzt man den Tiegel in eine schief gestellte Asbestplatte ein, damit die schwefelhaltigen Verbrennungsgase nicht mit dem Tiegelinhalt in Berührung kommen (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1520; 1905). Zuletzt erhitzt man bei halb aufgesetztem Deckel, um die Kohle vollständig zu verbrennen, bis zum beginnenden Schmelzen des Natriumcarbonats. Dabei entsteht ein Gemenge von Na_2CO_3 und wenig NaOH, das man nicht wägt, sondern mit dem Tiegel in ein hohes Becherglas bringt, mit Wasser durchfeuchtet, mit einer etwas überschüssigen Menge der einzustellenden Säure zersetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, worauf man die Flüssigkeit in einen konischen Kolben gießt, den Tiegel und Deckel und das Glas nachspült, 10 Tropfen einer Lösung von $^1/_2$ g Phenolphtalein in 50 ccm Alkohol + 50 ccm Wasser zusetzt, bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure kocht, in kaltem Wasser kühlt und den Überschuß von Säure mit Natronlauge zurücktitriert. Das Äquivalent des Natriumoxalats ist $\frac{134,0}{2} = 67,00$, also entsprechen 10 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Säure 0,067 g Natriumoxalat oder 0,1 g des Salzes = 14,93 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Säure. Weiterhin (Zeitschr. f. analyt. Chem. **42**, 512; 1903) gibt Sörensen genaue Vorschriften zur Prüfung des käuflichen „reinen" Natriumoxalats auf irgendwelche Verunreinigungen.

Sörensens Versuche sind, wie aus der eingehenden Beschreibung derselben hervorgeht, mit außerordentlich großer Sorgfalt angestellt worden und haben gezeigt, daß man mit chemisch reinem Natriumoxalat als Ursubstanz für Alkalimetrie sehr gute Ergebnisse erzielen kann. Ob die Veraschung des Oxalats mit vollständiger Verbrennung der Kohle (wie sie von ihm selbst als durchaus erforderlich bezeichnet wird) auch in den Händen nicht darauf ganz besonders eingeübter Chemiker ohne jeden Verlust ausfällt, ist wohl fraglich. Die Prüfung der Substanz auf ihre absolute Reinheit ist jedenfalls viel umständlicher und langwieriger als bei Soda, ebenso das ganze Verfahren, selbst wenn man dabei nicht, wie es Sörensen ganz unnötigerweise tut, mit Phenolphtalein und im Kochen, sondern mit Methylorange in der Kälte (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1520; 1905, Sörensen und Andersen, Zeitschr. f. analyt. Chem. **45**, 217; 1906) arbeitet. Es liegt mithin kein Grund vor, das Natriumoxalat der Soda vorzuziehen; ob man die Substanz bei 100° oder bei 270° trocknet, macht doch gewiß keinen Unterschied in der Umständlichkeit des Verfahrens. Aber zur Kontrolle in zweifelhaften Fällen ist

das Natriumoxalat in der Tat nach Lunges Versuchen sehr empfehlenswert (s. o.).

Zur Herstellung einer $^1/_1$ N.-Salzsäure verfährt man wie folgt.

Man verdünnt zunächst reine Salzsäure auf ca. 1,020 spez. Gewicht, so daß man eine „vorläufige" Säure erhält, welche etwas über die Normalstärke (36,468 g H Cl pro Liter) enthält. Diese füllt man in eine Bürette und titriert damit eine frisch geglühte Probe chemisch reiner Soda vom Gewichte w (s. S. 106), wozu man x ccm Säure braucht. Wenn die Säure wirklich normal wäre, so müßte $x = \frac{w}{0{,}053}$ sein, was aber kaum eintreffen wird; vermutlich wird man weniger Säure brauchen. Man berechnet nun nach der obigen Formel, wie viel Kubikzentimeter wirkliche Normalsäure gebraucht werden sollten; diese Zahl y ist also $= \frac{w}{0{,}053}$, und x wird kleiner als y sein. Um nun zu erfahren, wie stark man die vorläufige Säure verdünnen muß, damit sie normal wird, setzen wir $u = \frac{1000\,x}{y}$. u ist dann die Zahl der Kubikzentimeter der vorläufigen Säure, welche man in den Mischzylinder einfüllt und durch Zusatz von reinem Wasser auf 1000 ccm bringt.

Wenn man brauchbare Normalnatronlauge vorrätig hat, kann man diese dazu benutzen, um durch eine völlig analoge Methode die vorläufige Säure zu untersuchen und auf Normalsäure zu bringen.

Die fertig gemischte Normalsäure muß nun aber jedenfalls durch Titrieren neuer Proben von erhitzter reiner Soda darauf untersucht werden, ob sie völlig richtig, also x = y ist. Eine weitere Kontrolle kann durch Bestimmung des Chlorgehaltes mittels Silbernitrat erfolgen. 10 ccm der Säure (= 0,364 68 H Cl) sollen 1,4334 g Ag Cl ergeben.

Bei der Abwägung der Soda ist folgendes zu beachten. Um den Einfluß der Ablesungsfehler der Bürette möglichst zu verringern, soll man einerseits möglichst nahe an die volle Fassung der Bürette herangehen, andererseits aber nicht mehr als eine Bürettenfüllung verbrauchen. Werden z. B. für die Titration nur 20 ccm Säure verbraucht, so ist der Einfluß der Ablesungsfehler doppelt so groß wie bei 40 ccm. Kommt man aber über 50 ccm hinaus, muß man also die Bürette nachfüllen, so hat man vier statt zwei Ablesungen; daher ist die Genauigkeit bei 60 ccm geringer als bei 40 ccm. Die ganze Bürettenfüllung von 50 ccm entspricht bei $^1/_1$ N.-Säure einem Gewichte von 2,65 g Soda. Man wird also jedenfalls über 2 g, aber nicht über 2,5 g Soda für jeden Einzelversuch abwägen.

Man gewinnt, wie gezeigt, nichts, wenn man die Sodamenge so groß nimmt, daß man mehr als eine Bürettenfüllung von 50 ccm verbraucht, weil dann die Ablesungsfehler sich verdoppeln. Noch weniger aber ist es anzuraten, in diesem Falle eine gewöhnliche Bürette von 100 ccm Inhalt anzuwenden, denn solche lassen sich nicht genauer

als höchstens auf $^1/_5$ ccm einteilen, und dabei ist der Ablesungsfehler doppelt so groß wie bei den in $^1/_{10}$ ccm geteilten 50 ccm-Büretten. Doch könnte man, wenn sehr viele Analysen der Art auszuführen sind, „Kugelbüretten" nach Art der Lunge schen Kugelnitrometer (siehe den Abschnitt: „Gasvolumeter") anwenden, bei denen der obere Teil kugelförmig oder zylindrisch erweitert ist, und die genaue Teilung erst etwa bei 60 oder 70 ccm anfängt. Auf ähnlichem Prinzipe beruhen die Meßapparate von Bleier (S. 67).

Um sicher zu wissen, was die Resultate der Versuche bedeuten, berechne man aus jedem Einzelversuch einen Koeffizienten für die Normalsäure, indem man die für die abgewogene Soda der Theorie nach erforderliche Säuremenge berechnet und diese durch die wirklich verbrauchten ccm dividiert; der Quotient gibt die Zahl, mit der man die Resultate der Titrierung multiplizieren muß, um die vorhandene Menge Soda zu finden. Gesetzt z. B., man habe 2,5000 g Soda abgewogen und bei der Titration 47,00 ccm Säure verbraucht. Man hätte von einer ganz richtigen Säure $\frac{2{,}500}{0{,}053} = 47{,}17$ ccm brauchen müssen. Die Säure ist also ein wenig zu stark, und die Ablesungen müssen mit $\frac{47{,}17}{47{,}00} = 1{,}0036$ multipliziert werden, um sie auf richtige Normalsäure zurückzuführen.

Man übersehe ja nicht, daß alle Normallösungen nicht nur bei 15^0 eingestellt werden, sondern auch, wenn sie später bei einer von 15^0 um mehr als $1—2^0$ abweichenden Temperatur gebraucht werden, nach S. 54 dafür korrigiert werden müssen.

Um sich auf die Richtigkeit seiner Normalsäure wirklich verlassen zu können, muß man mindestens drei, besser aber vier Proben anstellen, bei denen die größten Abweichungen der wie oben berechneten Koeffizienten den Betrag von 0,0010 nicht übersteigen sollen, so daß das Mittel einen Maximalfehler von $\pm$ 0,0005 hat. Ein geübter Chemiker kann noch genauer arbeiten, aber über die Hälfte dieses Fehlers, also einen möglichen Irrtum von $\pm$ 0,025 Proz., wird man schwerlich hinwegkommen, und $\pm$ 0,01 Proz. dürfte als die nur mit den höchsten wissenschaftlichen Vorsichtsmaßregeln, Beobachtungen durch Kathetometer usw. erreichbare Genauigkeit angesehen werden. Da nun bei jeder Benutzung der Normallösung wieder neue kleine Fehler gemacht werden können, so ist unter allen Umständen die zweite Dezimalstelle der Prozente bei alkalimetrischen und acidimetrischen Operationen unsicher, und selbst die Richtigkeit der ersten Dezimalstelle, d. h. ein Tausendstel des Gesamtbetrages, nur bei sehr sorgfältiger Arbeit zu verbürgen. Analysen der Art auf mehr als zwei Dezimalstellen der Prozente auszurechnen, ist also ganz widersinnig.

In wissenschaftlichen Laboratorien begnügt man sich meist damit, eine Titrierflüßigkeit annähernd richtig darzustellen und die Ablesungen vermittels des wie oben ermittelten Koeffizienten zu berichtigen. In

technischen Laboratorien, wo man einerseits große Mengen von Normallösungen auf einmal darstellt, andererseits die jedesmalige Berichtigung der Ablesungen zu viel Zeit braucht und Gelegenheit zu Irrtümern gibt, ist es viel besser, trotz etwas größerer Mühe die Lösungen so nahe richtigzustellen, daß eine Korrektur nicht mehr nötig ist. In den meisten Fällen wird es ausreichen, wenn die Abweichung von einer richtigen Normallösung nicht über $\pm$ 0,0002 beträgt, um sie vernachlässigen zu können.

Eine Reihe von Autoren (Moody, Journ. Amer. Chem. Soc. **73**, 658; 1898, Roth, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 716; 1904, Raschig, ebenda 577; 1904, Aeree und Brunel, Amer. Chem. Journ. **36**, 117; 1906, Rebenstorff, Chem.-Ztg. **32**, 99; 1908), bereiten Normalsalzsäure durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in reines Wasser bis zur Erreichung eines bestimmten Gewichtes. Raschig schlägt zu diesem Zwecke folgende Arbeitsmethode vor: In einen 100 ccm-Maßkolben füllt man ca. 90 ccm Wasser, stellt ein rechtwinklig gebogenes kapillares Gaseinleitungsrohr ein, das bis auf den Boden reicht, und wägt nun genau auf der analytischen Wage. Dann setzt man den Kolben auf die eine Schale einer guten Tarierwage, welche Zentigramme anzeigt, verbindet das kapillare Rohr mittels eines 30 cm langen, sehr feinen Gummischlauches mit der Waschflasche des Kippschen Chlorwasserstoffentwicklers (der mit nußgroßen Stücken Salmiak und mit konz. Schwefelsäure beschickt wird) und stellt das Gleichgewicht genau her. Der Schlauch muß oben frei hängen. Man leitet nun so lange Chlorwasserstoff ein, bis die Gewichtszunahme 3,7 g beträgt. Man entfernt den Schlauch, läßt abkühlen und wägt neuerdings auf der analytischen Wage. Aus dem gefundenen Gewicht errechnet man das Volumen, auf das zu verdünnen ist, wenn man $^1/_1$ N.-Salzsäure erhalten will.

Hulett und Bonner (Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 390; 1909) wollen normale Salzsäurelösungen aus der „konstant siedenden" Säure, deren Zusammensetzung sie für verschiedene Drucke angeben, herstellen.

Von anderen für die Einstellung von Normalsäuren und Normallaugen vorgeschlagenen Substanzen seien folgende erwähnt[1]:

Grandeau (Zeitschr. f. analyt. Chem. **2**, 426; 1863), dann Pincus (ebenda **2**, 426; 1863), Fresenius (Quant. Anal., 7. Aufl., II, 194), Cowley (Zentralbl. **1906**, II, 1581) wollen Kalkspat (isländischen Doppelspat) verwenden, den sie als chemisch reines Calciumcarbonat ansehen, was aber keineswegs immer zutrifft. Thiele und Richter (Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 486; 1900) fanden bei diesem Materiale Abweichungen von 0,2 Proz. vom wahren Werte.

[1]) Wir entnehmen viele der nachstehenden Zitate der Abhandlung von Vanino und Seitter in Zeitschr. f. analyt. Chem. **41**, 141 ff. (1902), die eine reichliche, aber keineswegs vollständige Aufzählung der Literatur über Maßflüssigkeiten und Urtitersubstanzen enthält. Siehe auch North und Blakey (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 396; 1905).

Sutton verwendet Calciumcarbonat, das man durch Glühen von reinem Calciumoxalat oder Calciumtartrat erhalten soll.

Metallisches Natrium verwenden Hartley (Zeitschr. f. analyt. Chem. **12**, 89; 1873) und Neitzel (ebenda **32**, 422; 1893), metallisches Magnesium schlägt Vesterberg (Zeitschr. f. analyt. Chem. **46**, 81; 1907) vor.

Borax wird empfohlen von Salzer (ebenda **32**, 449; 1893), Rimbach und Worms (ebenda **35**, 338; 1896; **36**, 688; 1897), Richmond (Chem. News **72**, 5; 1895), Perman und John (ebenda **71**, 296, 1895), Buchanan (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 1093; 1904) und Rupp (Chem.-Ztg. **31**, 97; 1907). In rein wäßriger Lösung verhält sich Borax als zweisäurige Base, die mit Methylorange titrierbar ist, während er bei Zusatz von Glycerin, Mannit oder Dulcit die Rolle einer zweibasischen Säure übernimmt, die mit Lauge und Phenolphtalein titriert werden kann.

Chlorammonium wird angewendet von Reinitzer, Seyda und Weinig (Zeitschr. f. analyt. Chem. **34**, 577; 1895; **39**, 458; 1900; Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 204; 1892).

Ammoniumsulfat wendet Knublauch an (Zeitschr. f. anal. Chem. **21**, 165, 1882).

Auf jodometrischem Wege gehen vor: Mohr, Kjeldahl (ebenda **22**, 327; 1883), Gröger (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 353 und 385, 1890), Fessel (Zeitschr. f. anorgan. Chem. **23**, 67; 1897; Zeitschr. f. analyt. Chem. **38**, 449; 1904). Sie verwenden die Reaktion: $5\,KJ + KJO_3 + 6\,HCl = 6\,J + 3\,H_2O + 6\,KCl$. v. Than schlug statt dessen Kaliumbijodat vor (Ann. **261**, 358; 1891), das auch Meineke empfiehlt (Chem.-Ztg. **19**, 2; 1895); Riegler nimmt reine Jodsäure (Zeitschr. f. analyt. Chem. **35**, 308; 1896; **38**, 250; 1899). Alle jodometrischen Methoden zur Einstellung von Normalsäuren und Laugen erheischen Umwege, auf denen die unvermeidlichen kleinen Fehler sich leicht zu größeren addieren, die die S. 110 als zulässig angegebenen Abweichungen übersteigen. Übrigens ist auch die Grundlage der Jodometrie keineswegs sicherer als diejenige der Acidimetrie, wenn man für letztere reine Soda verwendet, vielmehr umgekehrt, so daß man gerade im entgegengesetzten Sinne auch für die Jodometrie ganz gut von der Acidimetrie ausgehen kann, wie wir später sehen werden.

Eine nützliche Verwendung scheint nach Petersen (Zeitschr. f. analyt. Chem. **42**, 308; 1903) diese Methode zur Bestimmung des Säuregehaltes in gefärbten Pflanzenextrakten, Würze, Bier u. dgl. zu finden.

Morse und Chambers (Zeitschr. f. analyt. Chem. **37**, 183; 1898) benutzen neutrales Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

Natürlich kann man diese Reaktion auch gasvolumetrisch ausführen. Einen anderen gasvolumetrischen Weg mit Hilfe von Jodkalium, Kaliumjodat, Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd schlägt A. Baumann ein (Zeitschr. f. analyt. Chem. **31**, 450; 1892).

Meade (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 12; 1901; Zeitschr. f. analyt. Chem. **41**, 44; 1902) stellt Normalsäure durch Elektrolyse von Kupfervitriol her: ebenso schon früher Hart und Crossdale (Zeitschr. f. analyt. Chem. **31**, 190; 1892; **33**, 455; 1894) und dann Kohn (Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 962; 1900). Nach Dauvé (Journ. Pharm. Chem. **16** [2] 65; 1902) sind mit dieser Methode keine guten Resultate zu erhalten.

Selbstverständlich kann man Normalsalzsäuren auf gewichtsanalytischem Wege, also durch Fällung mit Silbernitrat, einstellen, was oft genug vorgeschlagen worden ist. Bei sorgfältiger Ausführung beider Methoden läßt sich eine Übereinstimmung derselben auf 0,05 Proz., zuweilen sogar auf 0,02 Proz. erzielen. Genauer als die Einstellung mit reiner Soda ist auch die Chlorsilberfällung nicht.

Viel schwieriger ist es, bei Normalschwefelsäuren durch Fällung mit Chlorbaryum ebenso genaue Resultate zu erhalten, was mit der bekannten Schwierigkeit, ein absolut reines Baryumsulfat zu erzielen, zusammenhängt. Richardson (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 78; 1907) schlägt vor, Normalschwefelsäure mit Barythydrat unter Anwendung von Phenolphtalein genau zu neutralisieren, auf dem Wasserbade einzudampfen, und das Baryumsulfat nach dem Glühen zu wägen. Ähnliche Vorschläge sind von Wagner, Rinck und Schultze (Chem.-Ztg. **30**, 1181; 1906) gemacht worden.

Auch das Eindampfen der Säuren mit Ammoniak und Wägen des Ammoniumsalzes haben verschiedene Autoren empfohlen (siehe hierzu Maschhaupt (Chem. Zentralbl. **1906**, II. 358).

A. Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 4; 1900; **21**, 1511; 1902) empfiehlt, die Normalsäuren usw. auf Grund der spezifischen Gewichte herzustellen. Dieser Vorschlag wird wiederholt von Küster und Siedler, Küster und Müneh (Chem.-Ztg. **26**, 1055; 1902; Ber. **38**, 150; 1905); aber die von ihnen gegebenen Belege zeigen zu große Abweichungen von der wirklichen Stärke (auch bei den von ihnen als richtig angesehenen Fällen bis zu 0,2 Proz.), als daß man diese Methode für genauere Zwecke empfehlen könnte. In Küsters logarithmischen Rechentafeln für Chemiker finden sich für diesen Zweck bestimmte, sehr bequeme Tabellen, die man zur ungefähren Einstellung von Normalflüssigkeiten sehr gut benutzen kann. Tabellen, die dem gleichen Zwecke dienen, sind von Worden und Motion (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 178; 1905) angegeben worden.

Quincke (Zeitschr. f. analyt. Chem. **31**, 1; 1892) benutzt die gasvolumetrische Messung des Sauerstoffs, der aus Ferrocyankalium und alkalischem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird, während Rebenstorff (Chem. Zentralbl. **1906**, II, 908) die Messung des

aus der Säure und Magnesiumspänen entwickelten Wasserstoffs zur Titerstellung empfiehlt.

Eine größere Anzahl von Verfahren verwendet als Ursubstanz eine sauer reagierende Verbindung, mit der demnach zunächst eine alkalische Normallauge eingestellt wird, worauf diese erst wieder zur Einstellung der Normalsäure benutzt wird.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist die Oxalsäure, deren Rolle als Ursubstanz namentlich von Mohr in seinem Lehrbuche eifrig verfochten worden ist. Es hat sich aber herausgestellt, daß es recht schwierig ist, eine von fremden Substanzen ganz freie Oxalsäure von bestimmtem Wassergehalte, wie er der Formel $C_2H_2O_4$, $2H_2O$ entspricht, herzustellen. Diese Schwierigkeit ist auch keineswegs durch den Vorschlag von Hampe (Chem.-Ztg. **7**, 73, 106; 1883) und Lehfeldt (Pharm. Ztg. **49**, 146; 1904) überwunden worden, statt der kristallisierten Oxalsäure die (äußerst hygroskopische) wasserfreie Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, welche bei 100° sublimiert, anzuwenden. Wir verzichten auf die Wiedergabe der reichlichen Literatur über die Darstellung von reiner Oxalsäure[1]) und führen nur die am meisten verbreitete Vorschrift von Cl. Winkler an. (Übungen in der Maßanalyse, 3. Aufl., S. 69). Man löst ½ kg käufliche Oxalsäure im gleichen Gewicht siedender Salzsäure von 1,07 spez. Gewicht, stellt die dazu gebrauchte Porzellanschale in Eiswasser, läßt unter beständigem Umrühren auskristallisieren, bringt das Kristallmehl auf einen mit Glaswolle verstopften Trichter, läßt abtropfen und deckt mehrmals mit Salzsäure nach. Dann löst man wieder in reiner, siedender Salzsäure, kühlt abermals unter Umrühren ab, deckt das abgetropfte Kristallwasser mit wenig kaltem Wasser und löst zum dritten Male, diesesmal in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers. Das wie oben erhaltene Kristallmehl wird wieder gedeckt und noch zwei- bis dreimal derselben Behandlung unterworfen. Das Endprodukt überläßt man in einem kühlen Raume auf einer mehrmals gewechselten Unterlage der Trocknung. Es ist frei von Chlor und mineralischem Rückstand, ist aber noch nicht frei von Flüssigkeitseinschlüssen und muß deshalb vor der Anwendung entwässert werden. Dies geschieht am besten durch 5—6 stündiges Trocknen bei 60° (bei 100° verflüchtigt sich ziemlich viel Oxalsäure). Die trockene Oxalsäure, deren Formel nun $C_2H_2O_4$ ist, muß natürlich in dichtschließenden Gläsern aufbewahrt werden; will man sie zur Titerstellung verwenden, so beschickt man mehrere Wägegläschen mit je etwa 0,2 g, trocknet nochmals im Luftbade mehrere Stunden bei 60—80°, läßt verschlossen erkalten und nimmt dann erst die genaue Wägung vor.

Für technische Laboratorien wird wohl diese ziemlich umständliche Reinigungsmethode meist zu unbequem sein; man kommt bestenfalls damit nicht weiter als mit dem viel leichter zugänglichen reinen

---

[1]) Zusammenstellung der Literatur bei Vanino und Seitter (Zeitschr. f. analyt. Chem. **41**, 156—161; 1902).

Natriumcarbonat. Winkler empfiehlt sie auch nur zur Urprüfung, nicht zur Darstellung von Normaloxalsäure. Die Urprüfung dabei wird natürlich zuerst mit einer Normalalkalilauge ausgeführt und mit dieser erst wieder die Normalsäure gestellt, was für die eigentliche Alkalimetrie den Nachteil hat, daß bei der Übertragung von dem Normalalkali zur Normalsäure unvermeidliche kleine Unsicherheiten entstehen, deren Betrag unbedingt größer als bei der direkten Prüfung der Normalsäure mit Natriumcarbonat ist.

Jedenfalls muß man dabei eine kohlensäurefreie Normallauge verwenden oder aber längere Zeit damit (nicht in einem Glasgefäße!) kochen, erkalten lassen und erst dann austitrieren. Oder aber man arbeitet mit Barytlösung, die man aber nur sehr schwierig auf genaue Äquivalente einstellen kann (s. u.).

Statt der Oxalsäure glaubten viele deren saures Salz, das Kaliumtetroxalat, mit größerer Sicherheit als Ursubstanz für die Alkalimetrie (und Permanganattitrierung) verwenden zu können. Das kristallisierte Salz hat die Formel: KHC_2O_4, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$; es ist schon 1856 von Kraut (Ann. **126**, 629; 1863), dann später besonders von Ulbricht und Meißl (Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 350, 1887; weitere Literatur darüber ebenda **41**, 161; 1902) vorgeschlagen worden und wurde auch von Meineke (Chem.-Ztg. **19**, 2; 1895) als sehr brauchbar hingestellt, während Wells (Zeitschr. f. analyt. Chem. **32**, 453; 1893) Hinmann (ebenda **33**, 456; 1894) und Dupré und Kupffer (Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 352; 1902) davor warnen. Selbstverständlich wird es ebenfalls mit Lackmus oder besser Phenolphtalein als Indikatoren verwendet, wobei man ebenso wie bei freier Oxalsäure auf den Kohlensäuregehalt der Lauge Rücksicht nehmen muß (S. 91). Sehr empfohlen wird es wieder von Julius Wagner (V. Int. Kongreß f. angew. Chemie, Berlin 1903), der, im Gegensatz zu Meineke, das Salz, nicht über Schwefelsäure, sondern zwischen Filtrierpapier abgetrocknet, im lufttrockenen Zustande verwendet. Man soll es ohne die leicht vorkommende Beimengung von Bioxalat erhalten, wenn man 1 Mol. neutrales Oxalat in Wasser auflöst und zu einer Lösung von etwas über 3 Mol. Oxalsäure so hinzugießt, daß beim Mischen stets überschüssige Oxalsäure vorhanden ist, dann 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nochmals umkristallisiert. Man stellt damit (nach direkter Mitteilung) unter Anwendung von Phenolphtalein Barytwasser und mit diesem wieder die Normalsäure ein. Ebenso empfiehlt es Kühling (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 1030; 1903, ferner Chem.-Ztg. **28**, 596, 612, 752; 1904). Die von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 227; 1904) durchgeführte Nachprüfung hat ergeben, daß weder das nach Wagner, noch das nach Kühlings Vorschrift dargestellte Kaliumtetroxalat die Eigenschaften einer zuverlässigen Ursubstanz für Alkalimetrie (oder Oxydimetrie) erfüllt, da es nicht gelingt, das Salz mit konstantem, der obigen Formel entsprechenden Wassergehalte darzustellen (s. a. Lunge, Chem.-Ztg. **28**, 701; 1904).

Gegen die Oxalsäure, das Kaliumtetroxalat und alle übrigen, nur mit Phenolphtalein zu titrierenden Ursubstanzen (wozu auch das Kaliumbijodat, der Weinstein usw. gehören) als Grundlagen der Alkalimetrie und Acidimetrie muß man sich überhaupt grundsätzlich in allen Fällen erklären, in denen die Normalflüssigkeiten später mit Methylorange als Indikator verwendet werden sollen; vgl. S. 78.

Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Malonsäure, Benzoesäure und deren Anhydrid werden von Phelps und seinen Mitarbeitern (Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**, 361; 1907; **59**, 114; 1908) als Urtitersubstanzen der Alkalimetrie empfohlen. Ihre Titration kann nur mit Phenolphtalein als Indikator durchgeführt werden.

Das Kaliumbijodat ist auch als Ursubstanz für direkte Einstellung von Normalnatron empfohlen worden, namentlich sehr warm von Meineke (Chem.-Ztg. **19**, 2; 1895) und von E. Crato (Maßanalytische Tafel, Sonderabzug).

Nach Versuchen von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 225; 1904) ist das Kaliumbijodat als alkalimetrische Ursubstanz mit Methylorange nicht zu gebrauchen, da es einen etwas zu geringen Wirkungswert zeigt. Mit Phenolphtalein erhält man den richtigen Wirkungswert, falls man ein besonders gereinigtes Salz anwendet; man muß dabei die Natronlauge kochend titrieren, ohne aber sehr gut übereinstimmende Werte zu erhalten. Mit Barytlösung kann in der Kälte titriert werden. Das aus renommierten Handlungen bezogene Salz ist nicht, wie Meinecke behauptet, „analytisch rein", sondern es muß erst weiter gereinigt und dann erst durch Vergleichung mit einer auf Soda gestellten Säure und Lauge auf wirkliche Reinheit untersucht werden. Es hat daher keine Berechtigung, Kaliumbijodat als „Urtitersubstanz" in der Acidimetrie und natürlich auch in der Jodometrie zu verwenden. Zum gleichen Ergebnis, daß das käufliche und „chemisch reine" Bijodat oft keineswegs der Formel $KH(JO_3)_2$ entspricht und daß seine Trocknung in der von Meinecke empfohlenen Form nicht angeht, kommt Wagner (Maßanalytische Studien, S. 60).

Weinstein wird von A. Borntträger (Chem.-Ztg. **5**, 519; 1881; Zeitschr. f. analyt. Chem. **25**, 333; 1886; **31**, 56, 1892 und **33**, 713; 1894) als Ursubstanz empfohlen; es scheint in italienischen Versuchsstationen angewendet zu werden. Gegen diesen Körper spricht die schwach saure Natur der Weinsäure, welche die Umschläge damit unscharf macht. Jedenfalls ist nicht einzusehen, was er vor der Soda voraushaben soll.

Kaliumbichromat empfiehlt Richter (Zeitschr. f. analyt. Chem. **21**, 205; 1882; vgl. auch Zeitschr. f. anorgan. Chem. **3**, 84; 1893) als eine angeblich rein darzustellende Substanz, aber selbst, wenn dem so wäre, so sprechen doch die schwach saure Natur der Chromsäure und der Übergang nur aus einer Nuance von gelb in eine andere, mehr rötliche gegen seine Anwendung in der Alkalimetrie.

Stärke der Normalsäuren.

In Fabriken verwendet man für die Betriebsanalysen und für viele Laboratoriumszwecke $^1/_1$ N.-Säure, bei der die Umschläge der Farbe des Indikators unter allen Umständen sehr deutlich sind. Man nimmt dann entsprechend mehr Substanz zur Analyse und kann auch mit weniger genauen Wagen und Meßgeräten für die Praxis genügende Genauigkeit erlangen. Oft aber muß man doch im Laboratorium feiner arbeiten und hat dann die Wahl zwischen $^1/_2$, $^1/_5$ und $^1/_{10}$ N.-Säure. Man stellt diese am einfachsten durch entsprechende Verdünnung von $^1/_1$ Normalsäure her, muß aber unbedingt die fertige Säure nach S. 109 auf ihre Richtigkeit kontrollieren, wobei man für $^1/_2$ N.-Säure etwa 1,00—1,25 g, für $^1/_5$ N.-Säure 0,4—0,5 g, für $^1/_{10}$ N.-Säure 0,2—0,25 g Soda abwägt. Um nicht eine zu große Anzahl von Normalflüssigkeiten zu haben (was auch zu Verwechslungen führen kann), wird man wohl meist neben der $^1/_1$ N.-Säure nur noch e i n e andere führen, wozu dann die $^1/_5$ N.-Säure am meisten zu empfehlen ist. Die $^1/_2$ N.-Säure gewährt gegenüber der $^1/_1$ N.-Säure noch nicht genügenden Vorteil. Andererseits ist die $^1/_{10}$ N.-Säure allzu verdünnt; man braucht doch, um den Farbenumschlag des Indikators sicher zu beurteilen, mindestens zwei Tropfen davon, kommt also gar nicht weiter damit als mit einer $^1/_5$ N.-Säure, von der man nur einen Tropfen für denselben Zweck braucht. Wer aber nicht auf einen Tropfen, d. i. doch 0,02 bis 0,03 ccm, genau titrieren und ablesen kann, der ist überhaupt kein Chemiker, wird also besser mit verdünnten Normallösungen gar nicht arbeiten. Für einen Chemiker ist aber ein Tropfen $^1/_5$ N.-Säure schon die Grenze dessen, was die Empfindlichkeit der Indikatoren sowie die anderen Quellen von Ungenauigkeiten als zuverlässiges Mehr oder Weniger erscheinen lassen; es ist also die anscheinend größere Genauigkeit der $^1/_{10}$ N.-Lösung ganz illusorisch, denn bei dieser wird man doch nicht auf einen, sondern nur auf zwei Tropfen sichergehen können, und man hat dabei den Übelstand in den Kauf zu nehmen, daß man weit öfter die Bürette neu füllen muß, was die Ablesungsfehler verdoppelt (vgl. S. 109).

Man bereitet in Fabriken meist eine größere Menge von Normalsäure, etwa den Inhalt eines Säureballons, d. h. 50—60 l. Selbstverständlich muß man sie für den Laboratoriumsgebrauch in kleinere Gefäße, Glasstöpselflaschen von höchstens 5 Liter, umfüllen, was am besten gleich von vornherein geschieht. Wenn man aber nicht so viele kleinere Gefäße vorrätig oder keinen Raum dafür hat und den Inhalt des großen Ballons nur nach und nach abfüllt, so versäume man nicht, diesen gut zu verschließen, und vor jeder neuen Abfüllung gründlich durchzuschütteln, aus dem S. 65 angegebenen Grunde. Unbedingt notwendig ist es auch, die kleineren Gefäße mindestens einmal täglich vor Beginn der Arbeit gut umzuschütteln, da Wasser in den oberen leeren Teil der Flasche abdunsten und sich dort kondensieren kann.

Der Wert von Normalsäuren ist folgender für je 1 ccm $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_5$ und $^1/_{10}$ N.-Säure in Gramm des zu bestimmenden Körpers:

	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_5$	$^1/_{10}$
Kalihydrat	0·056 108	0·028 054	0·011 222	0·005 611
Kaliumoxyd	0·047 100	0·023 550	0·009 420	0·004 710
Kaliumcarbonat	0·069 100	0·034 550	0·013 820	0·006 910
Natriumhydrat	0·040 008	0·020 004	0·008 002	0·004 001
Natriumoxyd	0·031 000	0·015 500	0·006 200	0·003 100
Natriumcarbonat . . .	0·053 000	0·026 500	0·010 600	0·005 300
Baryumhydrat	0·085 693	0·042 847	0·017 139	0·008 569
Baryumcarbonat . . .	0·098 685	0·049 343	0·019 737	0·009 869
Strontiumhydrat . . .	0·060 818	0·030 409	0·012 164	0·006 082
Strotiumcarbonat . . .	0·073 810	0·036 905	0·014 762	0·007 381
Calciumhydrat	0·037 053	0·018 527	0·007 411	0·003 705
Calciumoxyd	0·028 045	0·014 023	0·005 609	0·002 805
Calciumcarbonat . . .	0·050 045	0·025 023	0·010 009	0·005 005
Magnesia, Mg O . . .	0·020 160	0·010 080	0·004 032	0·002 016
Magnesiumcarbonat . .	0·042 160	0·021 080	0·008 432	0·004 216

Normaloxalsäure.

Obgleich diese für die Alkalimetrie ganz überflüssig, bei Anwendung von Methylorange übrigens gar nicht anwendbar ist und selbst bei der Bestimmung von ätzenden Erdalkalien neben den Carbonaten vollkommen durch Salzsäure ersetzt werden kann[1]), so mag ihre Darstellung hier doch angeführt werden, weil einige Chemiker immer noch an ihr festhalten, und sie für einige wenige andere Zwecke (z. B. Untersuchung von Weldonschlamm) erforderlich ist.

Man könnte sie einfach durch Auflösen von 63,023 g chemisch reiner kristallisierter Oxalsäure im Liter für $^1/_1$ N.-Säure oder entsprechend geringeren Mengen für schwächere N.-Säuren herstellen; aber da die Herstellung von absolut reiner und trockener Oxalsäure nach S. 114 höchst umständlich ist, so empfahl auch Cl. Winkler, der die letztere als Ursubstanz festhielt, die für den praktischen Gebrauch bestimmten Normaloxalsäuren aus gewöhnlicher „reiner" Oxalsäure ungefähr herzustellen und den genauen Titer durch wirklich richtiges Normalalkali zu ermitteln.

Bei der Anwendung von Oxalsäure kann man von Indikatoren nur die sehr schwach sauren brauchen, also Lackmus und noch besser Phenolphtalein. Die Lösungen sind nicht sehr haltbar, um so weniger, je verdünnter sie sind. Sie zersetzen sich selbst in verschlossenen Flaschen allmählich, selbst bei Aufbewahrung im Dunkeln, aber schneller am Lichte. Konzentriertere Lösungen ($^1/_1$ N.) von Oxalsäure halten sich immerhin einige Zeit; wenn man sie sterilisiert hat, lassen

[1]) Küster, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **18**, 127; 1898; Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 41; 1897.

sie sich nach H. Beck (Inauguraldissertation, Jena 1902) im Dunkeln einige Jahre ohne Veränderung aufbewahren. Die sehr verdünnten Lösungen ($^1/_{100}$ N.), wie sie in der Wasseranalyse zur Bestimmung der „organischen Substanz" gebraucht werden, halten sich nur ganz kurze Zeit und müssen jedesmal frisch bereitet werden. Eine Nachprüfung des Titers kann natürlich immer leicht durch Normalnatron erfolgen, wobei man Lackmus oder Phenolphtalein anwenden und für genauere Arbeit mit geringerem Überschuß der Lauge kochen, dann aber schnell abkühlen und kalt zurücktitrieren muß, um den Kohlensäuregehalt der Natronlauge unschädlich zu machen (vgl. S. 88 u. 91).

Normallaugen.

Als Normalalkali wird verwendet: Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Barythydrat, am meisten das erste. Der einzige für das teure Kali anzuführende Grund ist der, daß es das Glas etwas weniger als das Natron angreife, was allerdings bei gleicher prozentischer Konzentration, aber kaum bei der gleichen Molkonzentration der Fall zu sein scheint[1]). Mohr hatte gefunden, daß mit Natronlauge gefüllte Büretten manchmal Längsrisse bekamen, was bei Kalilauge nicht eintrat; es kommt aber jedenfalls so selten vor, daß man deshalb nicht vom Natron abzugehen braucht (vgl. oben S. 68).

Ammoniak ist für Normallaugen empfohlen worden, weil es weniger leicht Kohlensäure aus der Luft anziehe und das Glas nicht angreife. Aber diesen Vorteilen (von denen der erste doch nur im relativen Maße vorhanden ist) steht der große Nachteil der Veränderlichkeit durch Abdunsten von NH_3 entgegen. Selbst $^1/_2$ und $^1/_5$ N.-Lösungen sind diesem so stark ausgesetzt, daß sie nicht irgend längere Zeit ohne Kontrolle gebraucht werden können; keinesfalls darf man sie in einer nicht ganz dicht verschlossenen Bürette auch nur kurze Zeit stehen lassen.

Barytlösung kann man, da sie bei Einwirkung der Luftkohlensäure einen Niederschlag von Baryumcarbonat gibt, nur mit allen den bekannten Kautelen gegen diese Reaktion verwenden. Sie ist nur schwierig normal zu stellen und noch schwieriger so zu erhalten, muß also immer mit einem Reduktionskoeffizienten verwendet werden. Diesen Schattenseiten stehen nur in bestimmten Fällen genügende Vorteile gegenüber, vor allem beim Titrieren von schwachen Säuren mit Phenolphtalein, wobei allerdings Barytlösung sich am besten bewährt, da sie, im Gegensatz zu Natron- oder Kalilauge, leicht relativ frei von Kohlensäure zu erhalten ist. Wo dies nicht in Betracht kommt, also unter allen Umständen bei Anwendung von Methylorange, hat ihre Anwendung gar keinen Sinn.

Normalnatronlauge. Für technische Laboratorien und sogar für die meisten wissenschaftlichen Zwecke kann man ohne

[1]) Vgl. Lunge und Millberg, Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 398; 1897.

weiteres das käufliche, weiße Ätznatron anwenden, dessen unbedeutende Verunreinigung mit Chlorid, Sulfat, Silikat und Aluminat höchst selten in Betracht kommt. Jedenfalls genügt das mit Alkohol gereinigte Ätznatron in Stangen. Das teure, aus Natrium bereitete Produkt enthält nicht nur Natriumcarbonat, sondern gibt zuweilen beim Auflösen sogar einen flockigen Rückstand, der allerdings viel häufiger bei dem gewöhnlichen Ätznatron vorkommt. Man verwendet am besten eine Sorte des letzteren, die sich in Wasser klar löst, andernfalls muß man die Lösung absetzen lassen und nur das Klare verwenden.

Um $^1/_1$ Normalnatron darzustellen, sucht man von bestem weißen Ätznatron des Handels (am besten ist meist das aus Ammoniaksoda bereitete) klar durchsichtige Stücke heraus, befreit sie von etwa am Rande vorhandenen trüben Stellen durch Abschaben und wägt davon 50 g pro Liter ab. Dies löst man auf, bringt auf die Marke des Literkolbens und titriert nun 50 ccm dieser provisorischen Lauge mit einer nach S. 109 richtig gestellten Normalsalzsäure unter Anwendung von Methylorange bis zum Auftreten der bräunlichen Neutralfarbe (S. 81). Man wird mehr als 50 ccm Säure brauchen; nennen wir die verbrauchte Menge ccm : n. Wir finden nun die Zahl der ccm unserer provisorischen Lauge, welche man mit reinem Wasser auf ein Liter verdünnen muß, um richtiges $^1/_1$ Normalnatron zu erhalten, durch den Ausdruck: $\frac{50000}{n}$.

Selbstverständlich muß die so hergestellte Lauge von neuem auf ihre Richtigkeit geprüft werden; ebenso selbstverständlich kann man in genau analoger Weise schwächere als $^1/_1$ Normallaugen darstellen.

Bekanntlich darf man kaustische Natronlauge nicht in Flaschen mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahren, da dieser bald im Halse der Flasche festwächst. Schon gutes Bestreichen mit Paraffin oder Vaselin (nicht zu viel!) hilft dagegen. Andere umbinden den Glasstöpsel mit Bindfaden oder stecken ihn in einen weiten Kautschukschlauch oder nehmen gleich einen Kautschukstopfen. Korkstopfen sind nicht brauchbar, da sie bald mürbe werden und Bruchstücke davon in die Lauge fallen.

Es ist nicht rätlich, sehr große Mengen von Normalnatronlauge auf einmal für längeren Gebrauch darzustellen, da das Glas der Gefäße doch dadurch allmählich angegriffen wird, und der Titer der Lauge sich dabei ein wenig verändern wird. Wenn man Lackmus oder Phenolphtalein anwendet, so muß man, um irgend genauere Resultate zu erhalten, schon von vornherein die Lauge kohlensäurefrei machen und später im Gebrauche, namentlich auch in der Bürette selbst, fortwährend gegen Anziehung von Kohlensäure schützen, wie auf S. 121 beschrieben.

Zu diesem Zwecke wird u. a. vorgeschlagen, man solle die Natron- oder Kalilauge mit Kalkmilch kochen, bis eine filtrierte Probe beim Eingießen in verdünnte Salzsäure keine Kohlensäureentwicklung mehr zeigt. Dieses Verfahren reicht aber nicht aus, um das Carbonat vollständig zu entfernen. Durch die von Küster vorgeschlagene

Methode (Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 134; 1897), nämlich Auflösen von Natrium in siedendem Alkohol, Vertreiben des Alkohols durch kohlensäurefreies Wasser und Verdünnen mit ebensolchem auf Normalstärke, wird man allerdings eher zum Ziele kommen, aber dieses umständliche und teure Verfahren wird in technischen Laboratorien kaum Eingang finden. Auch auf diesem Wege sind beim Titrieren in der Kälte und in der Wärme bei Anwendung von Phenolphtalein nur dann identische Resultate zu erzielen, wenn auch die Salzsäure mit kohlensäurefreiem (ausgekochtem) Wasser dargestellt worden ist. Eine weitere Darstellungsweise von reinem kohlensäurefreien Natriumhydroxyd ist ebenfalls von K ü s t e r (Zeitschr. f. anorgan. Chem. **41**, 474; 1904) angegeben worden. In eine große (ca. 50 cm im Durchmesser haltende) Schale wird Wasser eingefüllt, in die Mitte eine weithalsige Flasche aus Platin, Silber oder Nickel von 500—1000 ccm Inhalt eingestellt und darüber ein Trichter aus Nickeldrahtnetz gebogen. Die Spitze des Trichters befindet sich etwas über der Flaschenöffnung. Über das Ganze wird eine Glasglocke von kleinerem Durchmesser als die Schale gestellt, wobei untergelegte Glasstäbe verhindern, daß der Schluß zu fest ist. Die Reaktion beginnt sofort, das konzentrierte, ca. 40 proz. Na OH tropft in die Flasche. Auf dem Trichter bleiben die Verunreinigungen zurück. Beobachtete Explosionen des Apparates werden von H a r p f und F l e i ß n e r (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 534; 1906) auf Knallgasexplosionen, von K ü s t e r (ebenda **1**, 535; 1906) auf Explosionen von Kohlenwasserstoffen im Inneren des Natriums zurückgeführt.

Weitere Angaben über die Darstellung von Normalnatronlauge aus metallischem Natrium finden sich bei B o u s f i e l d und L o w r y (Phil. Trans. **204**, 253; 1905). Eine praktisch kohlensäurefreie Lauge läßt sich nach C o w l e s (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1192; 1908) durch Auflösen von 50 g gewöhnlichem Ätznatron in 50 ccm destilliertem Wasser und mehrstündigem Stehenlassen in verschlossener Flasche darstellen. Die Verunreinigungen bleiben ungelöst und die klare Lauge wird zur nötigen Stärke mit ausgekochtem Wasser verdünnt.

Die Herstellung einer kohlensäurefreien Lauge nützt übrigens gar nichts, wenn man nicht bei ihrem Gebrauche die Wiederaufnahme von Kohlensäure aus der Luft sorgfältig verhindert, also z. B. die Flüssigkeiten stets mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser hergestellt und verdünnt, möglichst bei Luftabschluß titriert und vor allem auch die Bürette und Standflasche gegen Aufnahme von Kohlensäure schützt. Die schon von M o h r angegebene und überall (bei F r e s e n i u s , W i n k l e r , T r e a d w e l l usw.) wiederholte Vorschrift für letzteres lautet dahin: man solle die Vorratsflasche mit einem dreifach durchbohrten Stopfen schließen; die eine Bohrung nimmt ein nach außen offenes Natronkalkrohr auf, die zweite ist mit der oberen Mündung der Bürette, die dritte mittels eines vom Boden der Flasche ausgehenden Heberrohres und eines T-Stückes mit dem unteren Teil der Bürette über dem Quetschhahn verbunden. Diese Einrichtung ist aber recht bedenklich, denn sie wird zwar die Kohlensäure abhalten,

erschwert oder verhindert aber das infolge der Wasserverdunstung oder Kondensation im oberen Teile der Standflasche unbedingt nötige tägliche Umschütteln der letzteren. Ganz und gar trifft dies zu, wenn man die betreffenden Verbindungen, wie es für andere Fälle ja vorzuziehen ist, soweit wie irgend möglich aus Glasröhren und daher starr herstellt; nimmt man statt dessen lange Kautschukschläuche, so führen diese bei der dauernden Berührung mit der kaustischen Lauge zur Verunreinigung der letzteren, namentlich durch Vulkanisierungs-Schwefel. Man wird also besser die Vorratsflasche, ebenso wie die Bürette, mit einem Natronkalkrohr verschließen, aber beide nicht fest verbinden, sondern die Bürette nach Umschütteln der Flasche in gewöhnlicher Weise von oben her füllen; die hierbei eintretende, nur sekundenlange Berührung der Lauge mit Luft-Kohlensäure wird keinen merklichen Fehler, jedenfalls einen geringeren als die oben erwähnten einer festen Verbindung verursachen, die freilich bei Barytlösung kaum zu entbehren ist.

Manche (z. B. F. Glaser, Indikatoren, 1901, S. 28) behaupten, die gewöhnliche geringe Verunreinigung der Ätzlauge durch Kohlensäure und die weitere Aufnahme von solcher aus der Luft führe selbst bei Lackmus und Phenolphtalein zu keinen merklichen Fehlern und könne ungescheut vernachlässigt werden. Dem widerspricht Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 200; 1904) auf Grund von sehr zahlreichen Erfahrungen auf das entschiedenste. So verbrauchten in einer Serie von Beobachtungen 25 ccm einer $^1/_5$ N.-Salzsäure, titriert mit einer aus ganz reinem Ätznatron (hergestellt aus Natrium) bereiteten $^1/_5$ N.-Lauge, bei Anwendung von Methylorange dreimal genau 25,00, bei Phenolphtalein (kalt titriert) in 6 Versuchen im Minimum 25,54, im Maximum 25,63, Durchschnitt 25,59 ccm, also 2,32 Proz. zu viel. In einer anderen Serie mit neuen Normalflüssigkeiten war der Koeffizient der Lauge bei Methylorange in 3 Versuchen 1,0006—1,0008, bei Phenolphtalein in 5 Versuchen 0,9799—0,9804, also bei letzterem auch wieder über 2 Proz. zu schwach, weil dabei nach Austreibung der Hälfte der Kohlensäure und Entstehung von Na H CO_3 schon der Farbenumschlag eintritt.

Nur bei gröberen Arbeiten mit Lackmus oder Phenolphtalein ist also die vollständige Abhaltung der Kohlensäure nicht nötig, und bei feineren wird sie durch Anwendung von Methylorange vollkommen unnötig gemacht. Man könnte sogar daran denken, bei diesem Indikator die Natronlauge durch eine normale Lösung von Natriumcarbonat zu ersetzen, die man einfach durch Auflösen einer abgewogenen Menge (53,00 g für 1 l $^1/_1$ Normallösung) bei 15° herstellt. Doch ist dies nicht zu empfehlen, weil das Natriumcarbonat (das übrigens aus dem Glase bei längerer Wirkung auch in der Kälte ein wenig Alkali aufnimmt) an den Bürettenspitzen, Flaschenhälsen u. dgl. herauswittert, was ohne fortwährende Aufmerksamkeit in dieser Beziehung zu schlimmen Irrtümern führen kann.

Will man doch statt Natronlauge sich der Kalilauge bedienen, so wird man natürlich ganz, wie für Natron beschrieben, ver-

fahren, nur eine größere Menge von Kalihydrat auflösen, entsprechend dem höheren Atomgewicht des Kaliums und den meist vorhandenen größeren Verunreinigungen des käuflichen Kalihydrats.

Barytlösung wird meist nur von empirischer Stärke dargestellt.

„Nach Stutzer[1]) verfährt man bei der Bereitung von Barytwasser wie folgt. 35 g Ätzbaryt und 5 g Chlorbaryum werden zu einem Liter gelöst. Beim Filtrieren des Barytwassers beobachte man, um dasselbe ganz klar zu erhalten, folgende Vorsichtsmaßregeln: Die zum Aufbewahren der Titerflüssigkeit dienende Flasche wird mit stark verdünnter Salzsäure ausgespült, auf den Boden der Flasche eine fingerdicke Schicht Petroleum gegossen, dann in den Hals ein Glastrichter gesetzt, dessen Rohr bis zur Petroleumschicht verlängert ist, in den Trichter ein an den Wänden dicht anliegendes glattes Filter gebracht, in welches nach dem Anfeuchten mit destilliertem Wasser ebenfalls etwas Petroleum gegossen wird. Die Flasche mit dem zu filtrierenden Barytwasser setzt man höher als die den Trichter tragende und bringt aus der ersteren mittels eines Hebers, an welchem man durch einen Schraubenhahn den Zufluß regulieren kann, das Barytwasser aufs Filter. Die filtrierte Flüssigkeit wird, ohne sie viel mit Luft in Berührung zu bringen, geschüttelt, indem man sie in starke rotierende Bewegung versetzt."

Der analytische Wert von Normallösungen von Alkalien ist für $^1/_1$—$^1/_2$—$^1/_5$—$^1/_{10}$ N.-Lauge ausgedrückt in Gramm pro ccm der Lauge:

	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_5$	$^1/_{10}$
Salzsäure[2])	0·036 468	0·018 234	0·007 292	0·003 647
Salpetersäure[2])	0·063 018	0·031 509	0·012 603	0·006 302
Schwefelsäure[2])	0·049 043	0·024 522	0·009 809	0·004 904
Phosphorsäure[3])				
a) mit Methylorange	0·071 000	0·035 500	0·014 200	0·007 100
b) mit Phenolphtalein	0·035 500	0·017 750	0·007 100	0·003 550
Oxalsäure[4])	0·063 020	0·031 501	0·012 604	0·006 302
Weinsäure[4])	0·075 020	0·037 501	0·015 005	0·007 502
Citronensäure	0·070 030	0·035 020	0·014 010	0·007 003
Essigsäure[4])	0·060 030	0·030 015	0·012 006	0·006 003

Permanganatlösung.

Hierunter (oder unter dem Namen „Chamäleon") versteht man eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche stets zu Oxydations-

[1]) Privatmitteilung an Dr. Böekmann.

[2]) Gegenüber allen Indikatoren.

[3]) Vgl. S. 84 u. 91. Die hier gegebenen Werte beziehen sich auf das Anhydrid, P_2O_5.

[4]) Mit Lackmus oder Phenolphtalein. Die Werte beziehen sich auf die kristallisierten Säuren, einschl. Kristallwasser bei Oxalsäure und Citronensäure.

wirkungen gebraucht wird, wobei das $KMnO_4$ in saurer Lösung fünf Achtel seines Sauerstoffs abgibt, nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,O + 3\,H_2O.$$

Eine $^1/_1$ normale Lösung wäre nach der S. 103 gegebenen Erklärung eine solche, die pro ccm 0,008 g Sauerstoff abgibt, und die man durch Auflösen von 31,606 g reinen Kaliumpermanganats zu einem Liter erhalten würde. Da jedoch wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes eine so starke Lösung nicht ohne Gefahr des Auskristallisierens bei niedrigeren Temperaturen hergestellt werden kann, so verwendet man nie stärkere als $^1/_2$ normale Lösung, sehr häufig aber viel schwächere: $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{50}$ oder sogar $^1/_{100}$ N.-Permanganat. Dies ist auch im vorliegenden Falle ganz gut tunlich, da hierzu kein fremder Indikator nötig ist, d. h. kein besonders zugesetzter Farbstoff, der durch einen Farbenumschlag die Beendigung der Reaktion zeigt.

Beim Permanganat aber ist das Anion MnO_4' selbst gefärbt, gleichgültig, ob das entsprechende positive Ion $H^\cdot$ oder $K^\cdot$ usw. ist, und zwar ist diese Färbung eine sehr intensive. Solange das Ion MnO_4' durch die oben angeführte Reaktion zerstört und in andere farblose Ionen übergeführt wird, wird die Flüssigkeit natürlich farblos bleiben oder wird nur diejenige schwache Färbung annehmen, welche durch die Entstehung von Ionen aus den anderen an den Reaktionen stattfindenden Substanzen verursacht wird, z. B. diejenige des dreiwertigen Eisenions aus dem zweiwertigen. Diese Färbungen sind aber in den Fällen, wo Permanganat angewendet wird, in verdünnten Lösungen äußerst wenig intensiv und verschwinden ganz gegenüber derjenigen der MnO_4'-Ionen. Sobald also nur ein Tropfen einer $^1/_{100}$ N.-Permanganatlösung auf 100 und mehr ccm Wasser im Überschuß ist, tritt die intensiv purpurne, in kleinen Mengen rosarote Färbung des Permanganats auf und zeigt die Beendigung der Reaktion.

Bei Permanganat wird man also stärkere Normallösungen hauptsächlich aus dem Grunde anwenden, weil in der Mehrzahl der Fälle sonst eine sehr unbequem große Menge der Lösung zur Titration verbraucht werden würde. Es gibt aber doch noch einen anderen Grund, weshalb man nur gezwungenerweise mit sehr schwachen Permanganatlösungen arbeitet oder arbeiten sollte. Das Permanganat wirkt nämlich auf die selbst in dem gewöhnlichen destillierten Wasser enthaltenen Verunreinigungen ein und verliert dadurch von seinem Oxydationswert. Es ist deshalb eine ganz bestimmte Regel, daß man eine frisch bereitete Permanganatlösung nicht gleich in Gebrauch nimmt, vielmehr möglichst lange, mindestens 3 oder 4 Tage oder lieber 8—10 Tage wartet, ehe man ihren Titer stellt, bis die oxydierbaren Substanzen des Wassers ihre Wirkung erschöpft haben. Nun ist aber die Titerstellung einer sehr verdünnten Permanganatlösung aus dem einfachen Grunde keine sehr genaue, weil dabei von der zur Urprüfung verwendeten Substanz ein zu geringes Gewicht bzw. Volumen verwendet werden kann, und weil daher die unvermeidlichen Fehler zu stark ins Gewicht

fallen. Der naheliegende Kunstgriff, erst eine konzentriertere Lösung darzustellen, deren Titer genau zu bestimmen und dann durch Zusatz von Wasser eine schwächere Lösung herzustellen, führt gerade wegen der Wirkung des Permanganats auf dieses Verdünnungswasser wieder zu Ungenauigkeiten, deren Betrag nicht gut vollständig ermittelt und in Rechnung gezogen werden kann. Man kann sich ja dadurch helfen, daß man dem zu verwendenden Wasser schon vorher ein wenig Permanganat zusetzt und es damit 8 bis 14 Tage stehen läßt; wenn es dann in größerer Masse nur einen eben sichtbaren rosenroten Schein besitzt, so wird man es zur Verdünnung von stärkeren Permanganatlösungen ohne merklichen Fehler benutzen können. Ebenso wird kein merklicher Fehler entstehen, wenn man eine mit gewöhnlichem destillierten Wasser verdünnte Permanganatlösung s o f o r t nach ihrer Herstellung benutzt. Aber gerade dies führt ja wieder auf die Regel: so verdünnte Permanganatlösungen nicht im Vorrat zu behalten, sondern nur stärkere Lösungen (höchstens $^1/_{10}$ normal) anzufertigen und genau zu titrieren und aus diesen nach Bedarf $^1/_{20}$, $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ Lösung für sofortige Verwendung herzustellen.

Solange man obige Umstände nicht genügend erkannt und gewürdigt hatte, galt die Permanganatlösung für sehr unbeständig und einer oftmaligen Nachprüfung bedürftig — ganz abgesehen von der weit hinter der Gegenwart zurückliegenden Zeit, wo man dazu nicht das damals kaum zugängliche kristallisierte reine Kaliumpermanganat, sondern rohe, manganathaltige und Braunstein ausscheidende Lösungen verwendete. Heut ist dies eben anders, und wenn die Permanganatlösung vor Verdunstung, Staub usw. geschützt wird, so liegt kein Grund vor, warum sie nicht haltbar sein sollte. Immerhin ist eine Nachprüfung nach längeren Zeiträumen hier wie bei j e d e r Normallösung der Sicherheit wegen durchaus erforderlich, da man doch nie genau wissen kann, ob nicht durch Anhäufung einer nicht sichtbaren Quelle kleiner Fehler schließlich ein Fehler von merklichem Betrage herauskommt[1]). Unter dieser Bedingung liegt kein Grund vor, warum man, wie das früher vorgeschrieben wurde, das Permanganat auf einen beliebigen, empirisch gefundenen Titer stellen soll, der die jedesmalige Anwendung eines Umrechnungskoeffizienten erfordert, vielmehr kann man hier, genau wie bei Normalsäure, Jodlösung u. dgl. Normallösungen nach äquivalenten Verhältnissen herstellen oder aber, wo sie nur für eine einzige Art von Bestimmungen dienen sollen, z. B. für Eisen-

[1]) O d d y und C o h e n (Journ. Soc. Chem. Ind. **9**, 17, 1890) wollen bemerkt haben, daß Lösungen von Permanganat, gleichviel ob dem Lichte ausgesetzt oder nicht, in 4 Monaten 2—3 Proz. an Oxydationswetr verlieren. Ihre Beobachtungen sind jedoch wenig zahlreich und kaum genau genug angestellt worden, und es wurde ihnen in der Sitzung selbst widersprochen. T r e a d w e l l (Quant. Anal., 4. Aufl., S. 470) fand, daß eine gut geschützte Permanganatlösung nach acht Monaten nur 0,17 Proz. an Wirkungswert verloren hatte; er empfiehlt für feinere Bestimmungen eine Nachprüfung alle 2 oder 3 Monate. L u n g e hat nach 3 Monaten eine Wirkungsverminderung um 0,2 Proz. konstatiert und schließt sich deshalb der Empfehlung T r e a d w e l l s durchaus an.

bestimmung, in der Art, daß pro ccm 0,010 g Eisen oder eine beliebige andere Menge angezeigt wird.

Permanganatlösungen werden selbstverständlich durch Berührung mit organischen Substanzen verändert; dies zeigt sich schon äußerlich durch Ausscheidung von braunem Mangandioxyd. Man darf sie deshalb nicht durch Papier filtrieren und muß sie von jeder Art von Staub rein halten. Zur Aufbewahrung dürfen nur Flaschen mit dicht schließenden Glasstopfen ohne Einfettung dienen. Besser werden sie auch nicht dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Zum Titrieren damit sind Quetschhahnbüretten wegen des Kautschuks nicht brauchbar. Früher titrierte man mit Gay-Lussacschen oder anderen Gießbüretten, heute ganz allgemein mit Glashahnbüretten, natürlich ohne Einfettung des Hahnes. (Nach Versuchen von Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 197; 1904) ist schwaches Einfetten mit Vaselin unbedenklich.)

Permanganatlösungen setzen mit der Zeit oft ein wenig Mangandioxyd ab, das man natürlich nicht durch Umschütteln in der Flüssigkeit verteilen darf, da sonst ganz unrichtige Resultate herauskommen würden. Da nun aber ein tägliches Umschütteln der Vorratsflasche doch notwendig ist, um das Abdunsten von Wasser und die Kondensation an der oberen, leeren Innenfläche des Glases zu verhüten, so muß man, sowie man einen solchen Absatz bemerkt hat, den Inhalt der Flasche nach längerer Ruhe (mindestens 24 Stunden) vorsichtig in ein anderes, trockenes Gefäß umgießen, unter Zurücklassung des letzten, durch Schlamm verunreinigten Teiles. Natürlich muß man dann den Titer frisch einstellen. Für genaue Bestimmungen wird man aber besser immer nur solche Permanganatlösungen verwenden, die noch gar kein Mangandioxyd abgesetzt haben.

Die Ablesung mit Hilfe der Ablesungsblende geschieht bei den konzentrierten Lösungen, ihrer dunklen Farbe wegen, an der oberen Grenze des Flüssigkeitsspiegels; bei verdünnten Lösungen kann man, wie gewöhnlich, an der unteren Grenze des Meniskus ablesen (S. 63).

In den meisten Fällen muß man das Permanganat in saurer Lösung anwenden, wozu ein Zusatz von freier Schwefelsäure gemacht wird. Salzsäure hat den großen Nachteil, daß sie auf Kaliumpermanganat auch in sehr verdünnten Lösungen unter Entbindung von freiem Chlor einwirkt. Deshalb sind chloridhaltige Lösungen nicht ohne weiteres mit Permanganat zu titrieren. Dies gelingt jedoch mit aller Genauigkeit, wenn man (nach Kessler, Pogg. Ann. **118**, 41, **119**, 225; 1863, später von Zimmermann, Ber. **14**, 779; 1881, Ann. **213**, 302; 1882 wieder aufgenommen) der Flüssigkeit eine ziemlich bedeutende Menge von Manganosulfat zusetzt, etwa 20 ccm einer 200 g kristallisiertes Salz im Liter enthaltenden Lösung[1]). Auch so

[1]) Vgl. zur Erklärung dieser Tatsache Jul. Wagner, Maßanalytische Studien, S. 77, sowie Gooch und Peters, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **21**, 185; 1899, Manchot, Ann. **325**, 105; 1902, Skrabal, Zeitschr. f. analyt. Chem. **42**, 359; 1903.

wird man beim Titrieren mit Permanganat die Gegenwart von Chloriden möglichst vermeiden oder beschränken, deshalb, weil die starke Eigenfarbe des Eisenchlorids die deutliche Erkennung der ersten Rötung erschwert. Bei Zusatz von Phosphorsäure nach Reinhardt, (Chem.-Ztg. **13**, 323; 1889) verschwindet die gelbe Farbe, und der Umschlag wird scharf.

Reine, verdünnte Salpetersäure hat ebensowenig Wirkung auf die Übermangansäure wie Schwefelsäure, aber die niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs wirken auf Permanganat reduzierend (und werden gerade auf diesem Wege am besten bestimmt).

Die Herstellung einer Normalpermanganatlösung kann nicht ohne weiteres durch Auflösen einer abgewogenen Menge von Kaliumpermanganat auf ein bestimmtes Volum geschehen, teils wegen jener Einwirkung auf das destillierte Wasser, teils weil das „chemisch reine" Präparat des Handels doch meist ein wenig Kaliumsulfat, Chlorid, Nitrat oder andere Verunreinigungen enthält und nicht als absolut 100 proz. $KMnO_4$ angesehen werden darf, wenn dies auch von Gardner, North und Naylor behauptet wird (Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 731; 1903). Man wägt also etwas mehr als die berechnete Menge des Salzes ab, für $^1/_2$ N.-Lösung etwa 16 g, für $^1/_{10}$ N.-Lösung 3,2 g usw., löst bei 15° zu einem Liter auf, läßt etwa eine Woche stehen und schreitet dann zur Urprüfung. Es empfiehlt sich übrigens, die Lösung nicht direkt in der Literflasche vorzunehmen, da die dunkle Farbe der Lösung es leicht übersehen läßt, ob noch ungelöste Kristalle vorhanden sind. Man löst also besser die abgewogene Menge der Substanz in einem Becherglase in warmem Wasser auf, gießt in den Literkolben und bringt etwa ungelöst im Becherglase Zurückgebliebenes durch mehr Wasser in Lösung.

Für die Urprüfung der Permanganatlösung gibt es eine große Anzahl von verschiedenen Methoden. Entschieden am genauesten und am besten zu empfehlen ist die erste der beschriebenen Methoden, die Natriumoxalatmethode von Sörensen (s. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 269; 1904 und **18**, 1520; 1905). Die anderen zum Teil noch in Anwendung befindlichen Methoden sind weiter unten so weit beschrieben, als es für ihre Verwendung und kritische Beurteilung notwendig ist.

1. **Natriumoxalatmethode** von Sörensen (Zeitschr. f. analyt. Chem. **36**, 639; 1897 und **42**, 333, 512; 1903). Das nach den Angaben von Sörensen dargestellte Natriumoxalat $\begin{matrix} COO\,Na \\ | \\ COO\,Na \end{matrix}$ wird von der Firma C. A. F. Kahlbaum in den Handel gebracht. Zur Darstellung desselben engt man reinstes Natriumcarbonat mit einer zur Sättigung nicht genügneden Menge reinster Oxalsäure stark ein, läßt auskristallisieren, wäscht gut mit Wasser, löst wieder in Wasser, wiederholt die Kristallisation nochmals, löst schließlich in heißem Wasser und fällt durch vorsichtiges Zufügen von Alkohol, wäscht

mit absolutem Alkohol und trocknet bei 230°. Das von Kahlbaum bezogene Präparat kann für gewöhnliche Analysen direkt, für besonders genaue Untersuchungen nach zweistündigem Trocknen im Dampftrockenschrank und Erkaltenlassen im Exsikkator verwendet werden. Das Natriumoxalat ist nicht hygroskopisch, kristallisiert ohne Kristallwasser und kann leicht nach den von Sörensen (Zeitschr. f. analyt. Chem. **42**, 333; 1903) angegebenen Vorschriften auf seine Reinheit untersucht und nach S. 107 durch Einstellung gegen Salzsäure kontrolliert werden.

Zur Titerstellung löst man eine genau abgewogene Menge (für ½ N.-Permanganatlösung ca. 1,4 g, für verdünntere Lösungen entsprechend weniger) in ca. 200 ccm Wasser, fügt ca. 20 ccm doppeltnormale Schwefelsäure (10 proz.) hinzu, erwärmt auf 70° und titriert bis zur bleibenden Rotfärbung. Der Gesamtvorgang bei der Titerstellung ist durch folgende Bruttogleichung gegeben:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 5\,\begin{matrix}COO\,Na\\|\\COO\,Na\end{matrix} + 8\,H_2\,SO_4 = K_2\,SO_4 + 2\,Mn\,SO_4 + 5\,Na_2\,SO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2\,O$$

1000 ccm ½ N.-Permanganatlösung entsprechen 33,500 g Natriumoxalat, 1000 ccm $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung 6,700 g Natriumoxalat oder 1 g dieses Salzes 29,85 ccm ½ N.-K Mn O_4-Lösung bzw. 149,26 ccm $^1/_{10}$ N.-K Mn O_4-Lösung.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges in der Kälte zu gering ist, muß bei erhöhter Temperatur titriert werden. Auch dann entfärbt sich das zutropfende Permanganat anfangs nicht sofort; ist aber einmal Wirkung eingetreten, d. h. eine kleine Menge Manganosulfat gebildet, dann schreitet die Reaktion infolge autokatalytischer Wirkung des Manganosulfats rasch fort, die einfallenden Tropfen werden rasch entfärbt, und wenn gegen das Ende der Reaktion die Temperatur der Flüssigkeit 60° übersteigt, so ruft der erste im Überschuß vorhandene Tropfen der Permanganatlösung eine deutliche, mindestens ½ Minute andauernde Rotfärbung hervor. Der Reaktionsmechanismus der autokatalytischen Permanganat-Oxalsäurereaktion ist kompliziert und wurde von Skrabal (Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 1; 1904) aufgeklärt (s. a. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 653; 1905).

Kraut hat (Liebigs Ann. **126**, 629; 1863) das S. 115 erwähnte Kaliumtetraoxalat als ein rein darstellbares und an der Luft unveränderliches Salz zur Titerstellung des Permanganats empfohlen. Ulbricht und Meißl, Meineke u. a. empfehlen dieses Salz ebenfalls, aber wir haben schon S. 115 gesehen, daß dessen Zusammensetzung, sei es bei gewöhnlicher, sei es bei höherer Temperatur getrocknet, viel zu unsicher ist. Man sollte also dieses Salz nur nach einer auf Soda → Salzsäure → Barytlösung fußenden Feststellung des

Wirkungswertes anwenden[1]). (S. hierzu Kühling, Chem.-Ztg. **28**, 596, 612, 752; 1904, Lunge, ebenda **28**, 701; 1904).

Rüst (Zeitschr. f. analyt. Chem. **41**, 606; 1902) zieht Manganoxalat vor, das man durch Fällung erhalten und zwischen Fließ-Papier abtrocknen soll, wo es dann genau der Formel mit 2 Mol. Kristallwasser entsprechen soll. Darauf wird man sich doch kaum verlassen können!

2. **Oxalsäuremethode** (von Hempel vorgeschlagen). Die Titration erfolgt nach der Gleichung:

$$5\,C_2H_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 10\,CO_2 + 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4.$$

Es verbrauchen demnach $5 \times 90{,}02 = 450{,}10$ T. wasserfreier Oxalsäure 80 T. Sauerstoff; mithin entspricht 1 T. wasserfreier Oxalsäure 0,17774 T. Sauerstoff. Man übersehe nicht, daß hier von wasserfreier Oxalsäure die Rede ist, während Normallösungen der Oxalsäure mit der kristallisierten Säure $H_2C_2O_4 . 2\,H_2O$ vom Molekulargewicht 126,05, Äquivalent 63,025 angestellt werden. Eine solche Normallösung, auch wenn man sie nach Riegler (Zeitschr. f. analyt. Chem. **35**, 522; 1896; Journ. Chem. Soc. Abstr. **70**, 676; 1896) durch Zusatz von Schwefelsäure (für 1000 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Lösung 50 ccm konz. Schwefelsäure) bei Lichtabschluß haltbarer gemacht hat, direkt zur Titerstellung von Permanganatlösung zu verwenden, muß schon darum verworfen werden, weil obiges Verfahren doch keine unbegrenzte Haltbarkeit der Lösung sicherstellt, aber auch darum, weil man keine Garantie für die Reinheit und Trockenheit der Oxalsäure selbst hat.

Um einigermaßen brauchbare Resultate zu erzielen, darf man nicht die käuflich reine, sondern nur eine nach dem ziemlich umständlichen, S. 114 geschilderten Verfahren gereinigte und völlig wasserfreie Oxalsäure anwenden. Das letzte 6—8stündige Trocknen muß in Wägeröhrchen selbst bei 60—80° durchgeführt und die Abwägung im dicht verschlossenen Röhrchen vorgenommen werden. Man löst dann in etwa 20 ccm Wasser auf und säuert stark mit verdünnter Schwefelsäure an.

Aber selbst in dieser Form kann man sich nicht darauf verlassen, daß man durchaus sichere Resultate erzielt. Dies ist dagegen, wie Lunge gezeigt hat (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 268; 1904), der Fall, wenn man darauf verzichtet, die Oxalsäure im abgewogenen Zustande direkt als Ursubstanz zu verwenden, wobei man über deren Wassergehalt nie ganz sicher sein kann, sondern wenn man aus reiner (völlig aschenfreier) Oxalsäure eine Lösung bereitet, die man dann auf acidimetrischem Wege untersucht; man geht also dann von der Soda als Ursubstanz aus, die sich völlig einwurfsfrei in reinem und trockenem Zustande herstellen läßt (vgl. S. 105). Hiermit wird mittels Methyl-

[1]) Vgl. auch Reinhardt (Mitteil. an Meineke, Zeitschr. f. öffentl. Chem. IV, Heft 13; 1898).

orange eine Salzsäure, am besten ca. $^1/_5$ N., und mit dieser eine ca. $^1/_5$ N.-Barytlösung hergestellt (S. 123), und mit der letzteren wird dann endlich die Oxalsäurelösung titriert, wobei man Phenolphtalein anwenden muß, eventl. mit Rücktitrieren durch die $^1/_5$ N.-Salzsäure. Wenn man mit justierten Büretten und Pipetten und unter Berücksichtigung der Temperatur und mit allen anderen bekannten und in diesem Buche beschriebenen Vorsichtsmaßregeln arbeitet, wird man auf diesem Wege den Gehalt der Lösung an wirklicher Oxalsäure auf $\pm$ $^1/_{2000}$ sicher finden. Man stellt nun, unter Anwendung derselben 50 ccm-Pipette, die man zur Abmessung der Oxalsäure behufs ihrer acidimetrischen Untersuchung gebraucht hat, nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure 1 : 4 und 200 ccm Wasser von ca. 70° den Wirkungswert der Kaliumpermanganatlösung fest, indem man berücksichtigt, daß 1 ccm wirkliche $^1/_5$ N.-Natronlauge immer 0,012605 g $H_2 C_2 O_4$, 2 $H_2 O$ oder 0,01117 g Fe oder 0,0016 g aktivem O entspricht.

3. **Eisenmethode.** Als Grundlage für diese dient der feinste, weiche Blumendraht, den man jedesmal vor dem Abwägen durch Schmirgelpapier und dann durch Schreibpapier zieht. Natürlich ist dies nicht reines Eisen, sondern kann 0,3 Proz. oder noch mehr fremde Substanzen enthalten. Dies bedeutet aber, wie T r e a d w e l l gezeigt hat, nicht etwa, daß der Wirkungswert des Drahtes gleich demjenigen des in ihm enthaltenen wirklichen Eisens ist, vielmehr kann infolge des Gehaltes an C, Si, P usw. der Wirkungswert sogar über 100 Proz. steigen und muß, um (möglicherweise ziemlich grobe) Irrtümer zu vermeiden, wie unten beschrieben, festgestellt werden. Nach K i n d e r (Chem.-Ztg. **30**, 631; 1906 und **31**, 69; 1907) ist Blumendraht kaum rostfrei zu erhalten, besser erfolgt die Titerstellung mit Bohrspänen aus einem weichen Flußeisenstab.

Man verfährt, wie folgt. Um z. B. eine $^1/_2$ Normallösung zu kontrollieren, wägt man am besten ein Stück Draht von etwa 1,25 g, für $^1/_{10}$ Normallösung eine Menge von etwa 0,25 g ab, die auf 0,0001 genau ausgewogen werden muß. Man streckt dieses Stück Draht aus, bemerkt etwa an der Tischkante seine Länge und schneidet dann eine größere Zahl Stücke von gleicher Länge ab, die man, da man ihr annäherndes Gewicht kennt, sehr schnell auswägen kann, und bei denen man von vornherein sicher ist, den größten Teil einer 50 ccm-Bürette zu verbrauchen, aber auch nicht über 50 ccm.

Der wie oben abgewogene Draht wird nun in heißer, verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluß aufgelöst. Dies kann in einer Kochflasche mit Bunsenventil (Fig. 41) oder einem ähnlichen Apparate geschehen, oder auch in der Art, daß der Kolben mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Rohre versehen ist, dessen abwärts gebogener Schenkel in ein Becherglas mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung taucht. Wenn man nach geschehener Auflösung die Flamme entfernt, so steigt die Lösung in den Kolben zurück, kühlt seinen Inhalt ab, und die sich entwickelnde Kohlensäure hält die Luft ab (J a h o d a, Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 87; 1889). Viel zweckmäßiger ist der von

Contat (Chem.-Ztg. **22**, 298; 1898) erfundene, von Göckel (Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 620; 1899) verbesserte, in Fig. 42 gezeigte Aufsatz, in den man zuerst nur so viel Wasser oder Natriumbicarbonatlösung füllt, daß der längere Schenkel des Heberröhrchens eben eintaucht, was während des Kochens verbleibt. Beim Einstellen des Kochens füllt man gesättigte Natriumbicarbonatlösung nach, die nun so lange in den Kolben eintritt, bis der Druck des Kohlendioxyds der äußeren Luft das Gleichgewicht hält; die im Aufsatz verbleibende Lösung schützt den Kolbeninhalt vor Einwirkung der Luft. (Der Aufsatz wird hergestellt von Alt, Eberhard & Jaeger in Ilmenau oder Dr. Sauer und Dr. Göckel in Berlin.)

Treadwell hat gezeigt, daß es durchaus nicht gleichgültig ist, in welcher Weise die Auflösung des Eisens vorgenommen wird, da die ebenfalls reduzierenden Beimischungen desselben sich unter verschiedenen Umständen verschieden verhalten. So zeigte z. B. ein und derselbe Eisendraht, verglichen

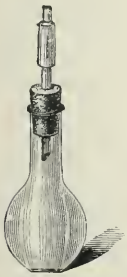


Fig. 41.

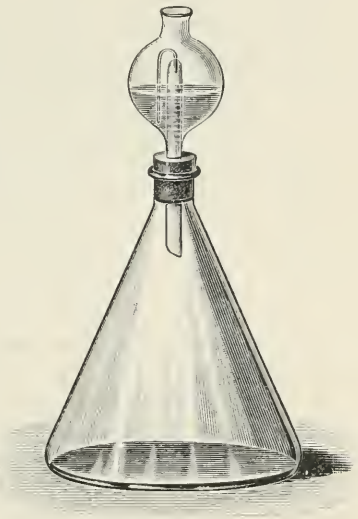


Fig. 42.

mit elektrolytischem Eisen, folgende Wirkungswerte: A. ca. ½ g, aufgelöst in einem 150 ccm Kolben mit Bunsenventil in 50 ccm Wasser + 5 ccm konzentr. Schwefelsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei der Kolben schief liegt, damit nicht beim Spritzen Flüssigkeit an den Kautschukstopfen gelangt, gab einen Wirkungswert von 100,2 Proz. (Diese Methode wird von Treadwell für die beste gehalten.) B. Dasselbe Eisen, aufgelöst in einem Literkolben in 500 ccm Wasser + 50 ccm konzentr. Schwefelsäure im Wasserbade: Wirkungswert: 100,5 Proz. Die Methode B ist nicht zu empfehlen. Versuche Lunges (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 265; 1904) haben dies bestätigt, mit dem Zusatze, daß ein Schiefstellen auch des kleinen Kolbens nicht nötig ist, und daß das Kochen auf Drahtnetz, Aluminiumblech u. dgl. dem Erhitzen auf dem Wasserbade weitaus vorzuziehen ist.. Er verwendet immer nur

ca. 55 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 10) auf ½ g Eisen in einem mit Contatschen Aufsatz versehenen Kolben von 150 bis 200 ccm Inhalt und kocht bis zur vollständigen Auflösung, wobei jedenfalls Kohlenwasserstoffe oder andere reduzierende Substanzen ausgetrieben oder zerstört werden.

Skrabal (Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 359; 1903) hat die Titerstellung des Permanganats durch Eisen eingehend untersucht. Er verwirft die von Treadwell eingeschlagene Methode, wobei ihm ein Eisendraht von nur 99,38 Proz. wirklichem Eisen (neben 0,03 P, 0,31 Mn, 0,185 Cu, 0,023 S, 0,09 C) einen scheinbaren Wirkungswert von 100,03 bis 100,21 Proz, zeigte, weil das im Eisen enthaltene Carbid auch durch Kochen mit Permanganat nicht zerstört werde, wohl aber, indem es als „Acceptor" bei der Oxydation von Ferrosulfat durch $KMnO_4$ dient, durch längere Digestion in der Wärme. Er verwendet zur Titerstellung (neben „chemisch reinem" Eisen usw.) Eisendraht von bestimmter Zusammensetzung (d. i. Wirkungswert) in folgender Weise: Man löst ihn in Schwefelsäure, fügt zur warmen Lösung ca. 15 ccm $^1/_{10}$ N.-Permanganat, läßt über Nacht an einem warmen Orte stehen, um die Carbide vollständig zu oxydieren, setzt konzentr. Salzsäure zu, erhitzt zum Kochen und reduziert mit Zink, worauf man die Lösung mit Permanganat austitriert. (Diese Vorschrift ist gewiß gut, aber wenn man, wie oben beschrieben, bei der Titerstellung sowie beim späteren Gebrauche des Permanganats stets in gleicher Weise mit Bezug auf Verdünnung und Kochen usw. verfährt, so wird man auch ohne die eben erwähnte Komplikation gleichförmige und daher faktisch richtige Resultate erhalten.)

Um die Unsicherheit in bezug auf die Beschaffenheit des Eisendrahts zu vermeiden, schlug Classen (Mohr-Classen, Lehrb. der chem. anal. Titriermethode, 7. Aufl. 1896, S. 215) vor, Eisen in einer Platinschale aus einer ammoniumoxalathaltigen Lösung von Mohrschem Salz elektrolytisch abzuscheiden, das an der Schale festhaftende Eisen erst mit Wasser, dann mit Alkohol zu waschen, bei 80—100° zu trocknen, zu wägen, in Schwefelsäure zu lösen und in der Schale selbst mit Permanganat zu titrieren. Aber selbst angenommen, daß das Eisen durch die Elektrolyse chemisch rein ausgeschieden wird, so gibt obiges Verfahren doch kaum die Garantie, daß nicht durch Oxydation während des Trocknens und der Auflösung noch größere Fehler als durch die Auflösung von Eisendraht im Ventilkolben, unter Annahme eines Gehaltes an 99,8 %, begangen werden.

Einwurfsfrei ist in dieser Beziehung die Methode von Treadwell (Quant. Anal., 4. Aufl., S. 77), die leider an dem Übelstande leidet, recht umständlich zu sein und (wie auch diejenige von Classen) einen in technischen Laboratorien nicht oft anzutreffenden Apparat zu verlangen. Avery und Benton Dales (Ber. **32**, 64; 1899) geben an, daß das nach Classen dargestellte Elektrolyteisen 0,2—0,4 % Kohlenstoff enthalte.

Skrabal (Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 359; 1903) fand in dem nach Classen hergestellten Elektrolyteisen 0,10—1,47 % Verunreinigungen, darunter auch Wasserstoff. Er gibt (Zeitschr. f. anal. Chem. **43**, 97; 1904) eine neue Vorschrift zur Darstellung von reinem Elektrolyteisen. Classen (ebenda **42**, 516; 1903) wirft umgekehrt Skrabal vor, daß man nach dessen Methode nicht reines Eisen erhalte. Vgl. auch Thiele und Deckert (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 1233; 1901).

Nach Verwer und Groll (Ber. **32**, 806; 1899) und Verwer (Chem.-Ztg. **25**, 792; 1901) enthält das Elektrolyteisen nach Classen keinen Kohlenstoff, solange der Elektrolyt noch überschüssiges Eisen gelöst enthält. Bei zu weit fortgesetzter Elektrolyse entsteht kohlenstoffhaltiges Eisen (Classen, Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 516; 1903).

Nach Lunges Versuchen (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 266; 1904) kann man sich nicht darauf verlassen, daß das Elektrolyteisen einen Wirkungswert von 100 % reinem Eisen hat, man kann vielmehr dabei doch Irrtümer von einigen Zehnteln Prozent begehen.

Eine vergleichende Untersuchung über Titerstellung von Permanganatlösungen mit Elektrolyteisen nach Treadwell und Skrabal, mit Natriumoxalat nach Sörensen und mit Bohrspänen aus Flußeisen ist von Kinder (Chem.-Ztg. **31**, 69; 1907) sowohl nach der Methode von Margueritte in schwefelsaurer, als auch bei den Eisentitrationen nach Reinhardt in salzsaurer Lösung durchgeführt worden.

4. **Eisenammoniumsulfat-Methode.** Das Doppelsalz $Fe\,SO_4\,(NH_4)_2\,SO_4,\,6\,H_2O$, oft auch Mohrsches Salz genannt, hält sich besser als Eisenvitriol ohne Oxydation und wurde deshalb von Mohr zur Titerstellung von Permanganat empfohlen. Man umgeht dabei die Auflösung des Eisens nach der vorigen Methode und soll angeblich damit besser fahren, da die Unsicherheit wegen des wechselnden Kohlenstoffgehaltes im Eisendraht wegfällt. Aber dafür tauscht man nur eine noch größere Unsicherheit in bezug auf Wassergehalt und sonstige Verunreinigungen ein[1]). Auf gekauftes Salz kann man sich doch in dieser Beziehung schon gar nicht verlassen; die eigene Darstellung eines absolut reinen Salzes vom absolut richtigen Wassergehalte ist auch nicht ganz einfach. Wem es auf Unsicherheiten von einigen Zehnteln Prozent nicht ankommt, der mag mit diesem Salze Titer stellen; für genaue Arbeiten ist es nicht zu empfehlen. Der Wirkungswert dieses Salzes ist 14,24 % von dem des Eisens, also fast ganz genau ein Siebentel.

Die Unsicherheit des Titers bei diesem Salze ist oft bemerkt worden, weshalb Graeger und dann Blitz dafür Ferronatriumsulfat, $Na_2\,SO_4,\,Fe\,SO_4,\,4\,H_2O$, empfohlen haben, das sich aber kaum eingeführt hat.

---

[1]) So enthält nach Skrabal (Zeitschr. f. anal. Chem. **43**, 97; 1904) das Mohrsche Salz Zink, nach Cantoni und Basadonna (Chem. Zentralbl. **1904**, II, 1554) Sulfate von Kalium, Magnesium, Ammonium.

Auch Meineke (Zeitschr. f. öffentl. Chem. **4**, Nr. 13, 1898) erklärt das Mohrsche Salz für ganz unzuverlässig und empfiehlt vielmehr den Eisenalaun, den man mit Zinnchlorür unter schließlichem Zusatz von Quecksilberchlorid reduzieren und dann nach Reinhardt (Stahl und Eisen **4**, 704; 1884, Chem.-Ztg. **13**, 323; 1889) mit Permanganat titrieren soll. Aber man soll zur Sicherheit den Eisengehalt des „chemisch reinen" Eisenalauns durch Fällung mit Ammoniak feststellen. Wdowiszewski (Stahl und Eisen **21**, 816; 1901) stellt „chemisch reines Eisenoxyd" her, das, mit Zinnchlorür reduziert, zur Einstellung von Permanganatlösung dient. Gintl (Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 431; 1902) zieht allen andern Reduktionsmethoden die Erhitzung mit einer mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahtspirale vor.

5. **Jodometrische Methode** von Volhard (Liebigs Ann. **198**, 333; 1879). Wenn man zu einer mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium eine Lösung von Kaliumpermanganat fügt, so wird eine dem aktiven Sauerstoff äquivalente Menge Jod frei, welche im Überschusse von Jodkalium aufgelöst bleibt, und deren Menge durch Zusatz von überschüssigem Natriumthiosulfat und Rücktitrieren mit Jodlösung ermittelt wird:

$$K\,Mn\,O_4 + 5\,KJ + 8\,H\,Cl = 5\,J + 6\,K\,Cl + Mn\,Cl_2 + 4\,H_2\,O.$$

Die Durchführung der Titration geschieht in der Weise, daß zu einer Lösung von ca. 2—3 g JK (bei Titerstellung von ½ N.-Permanganatlösung) in ca. 100 ccm Wasser eine genau abgemessene Menge der zu untersuchenden Permanganatlösung zufließen gelassen wird. Es ist zweckmäßig, die Reaktion in einer Stöpselflasche vor sich gehen zu lassen, damit das beim nunmehrigen schwachen Ansäuern — bis zum vollständigen Verschwinden des braunen Niederschlags, es genügen auf 40 ccm $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung nach Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 577; 1904) 10 ccm $^1/_1$ N.-Salzsäure — sich bildende Jod nicht aus der Lösung verdunsten kann. Man schließt die Stöpselflasche, läßt sie 5—10 Minuten stehen und titriert hierauf mit Natriumthiosulfat oder nach dem Abstumpfen der Säure durch Natriumbicarbonat mit arseniger Säure das ausgeschiedene Jod. Die Methode gibt sehr gute Resultate (Raschig l. c., Dupré, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 815; 1904, s. a. Rupp, Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 687; 1906).

6. **Titrierung mit Wasserstoffsuperoxyd.** Morse und Chambers (Amer. Chem. Journ. **18**, 236; 1896; Zeitschr. f. anal. Chem. **37**, 183; 1898) geben zu einer abgemessenen Menge von titrierter Schwefelsäure neutrales Wasserstoffsuperoxyd und setzen dann aus einer Bürette Permanganatlösung zu, bis nur noch ein geringer Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd bleibt, worauf sie die nicht verbrauchte Säure zurücktitrieren. Der Vorgang ist:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 5\,H_2\,O_2 + 3\,H_2\,SO_4 = K_2\,SO_4 + 2\,Mn\,SO_4 + 5\,O_2 + 8\,H_2\,O.$$

7. **Gasvolumetrische Wasserstoffsuperoxyd- oder Nitrometer-Methode.** (Lunge, Chem. Ind. **8**, 168; 1885; Ber. **18**, 1072; 1885; Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 10; 1890; **17**, 265; 1904.)[1])

Die Methode beruht darauf, daß eine stark mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat mit Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich in der Art reagiert, daß von demjenigen der beiden Reagenzien, welches nicht im Überschuß ist, sämtlicher aktiver Sauerstoff abgegeben wird, zusammen mit dem genau gleichen Volum Sauerstoff aus dem im Überschusse befindlichen Reagens, also

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

Man kann demnach den aktiven Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds durch Zusammenbringen mit einer unbekannten, wenn nur überschüssigen, Menge von Permanganat und, worauf es uns hier ankommt, ebensogut den aktiven Sauerstoff des Permanganats durch Zusammenbringen mit einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd bestimmen, indem man den entwickelten Sauerstoff mißt, auf 0° und 760 mm reduziert und durch 2 dividiert. Die Reaktion ist vollkommen glatt und genau; da die Flüssigkeiten schon vorher mit Luft gesättigt waren, so wird von ihnen kein Sauerstoff zurückgehalten, und sind nur gewisse einfache Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, nämlich großer Überschuß an Schwefelsäure, nicht zu großer Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd, Einstellen nach erfolgter Mischung und drei Minuten langem Schütteln und die bei allen gasvolumetrischen Methoden zu beobachtenden Regeln in bezug auf Gleichmäßigkeit der Temperatur usw. Die letztere ist um so leichter zu erreichen, als die Reaktion keine merkliche Temperaturerhöhung herbeiführt.

Man kann zu diesem Zwecke jeden überhaupt für gasvolumetrische Zwecke dienlichen Apparat anwenden; doch kann man volle Genauigkeit nur beim Arbeiten über Quecksilber erwarten, und es wird daher am besten mit einem Lungeschen „Nitrometer mit Anhängefläschchen" gearbeitet. Hierbei muß man Temperatur und Barometer beobachten und das abgelesene Gasvolum danach reduzieren; dies wird erspart bei Anwendung des Lungeschen Gasvolumeters. Beide Instrumente werden in einem späteren Abschnitte beschrieben werden. Hier sei also nur deren Anwendung auf den vorliegenden speziellen Fall erläutert.

Da 1 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck im trockenen Zustande in unseren Breiten 1,4289 g wiegt, aber nur die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs auf das Permanganat fällt, so zeigt jedes ccm des abgelesenen Gasvolums 0,7145 mg aktiven Sauerstoff im Per-

[1]) Ganz unabhängige Beobachter haben damit ganz ausgezeichnete Resultate erhalten, wie H. v. Jüptner, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **44**, 371; Vanino, Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 80; 1890.

manganat an. Eine genau halbnormale Permanganatlösung wird demnach pro ccm 5,598 ccm Gas (reduziert) entwickeln, eine $^1/_{10}$ normale Lösung pro ccm 1,120 ccm Gas usw. Praktisch kann man nicht gut viel mehr als 20 ccm Lösung im Anhängefläschchen verwenden, wird also besser genau 20 ccm Permanganat nehmen. Dann wird man bei einer ½ N.-Lösung etwa 112 ccm, bei einer $^1/_{10}$-Lösung etwa 22 ccm Gas im reduzierten Zustande, im unreduzierten je nach den Umständen 5—15 % mehr erhalten, woraus sich ergibt, daß man für die erstere das 150 ccm fassende Kugelnitrometer, für die letztere ein zylindrisches, 50 ccm fassendes Nitrometer anwenden muß.

Die Operation wird folgendermaßen ausgeführt. Man bringt in den äußeren Raum des „Anhängefläschchens" 20 ccm des Permanganats, ganz genau gemessen; dazu setzt man ca. 30 ccm Schwefelsäure, verdünnt auf 1 : 5. In das innere Gefäß des Fläschchens pipettiert man für ½ Normal-Permanganat 15 ccm des gewöhnlichen käuflichen Wasserstoffsuperoxyds, nachdem man sich durch einen Vorversuch im offenen Becherglas davon überzeugt hat, daß diese Menge zur Entfärbung von 20 ccm Permanganat ausreicht. Bei schwächeren Permanganatlösungen nimmt man weniger Wasserstoffsuperoxyd; ein erheblicher Überschuß desselben ist jedenfalls unnötig und könnte vielleicht zur Fehlerquelle werden (Lunge l. c., 1904, hat aber noch bei Anwendung der doppelten Menge von H_2O_2 völlig genaue Resultate erhalten). Nun setzt man den Stopfen auf, taucht das Entwicklungsfläschchen bis zum Stopfen in Wasser von Zimmertemperatur, hebt den durch Einsetzen des Stopfens und Temperaturausgleich hervorgebrachten Überdruck im Fläschchen dadurch auf, daß man den Glashahn des Meßrohres einen Augenblick lüftet, überzeugt sich, daß das Quecksilber im letzteren bis an den Hahn reicht, und stellt den Hahn so, daß das Innere des Fläschchens mit dem Gasmeßrohre in Verbindung steht. Nun mischt man die Flüssigkeiten im Fläschchen durch Neigen desselben, so daß das Wasserstoffsuperoxyd in den äußeren Raum ausfließt, schüttelt drei Minuten lang (weniger genügt nicht, mehr könnte von Übel sein), senkt dabei das Niveaurohr, so daß in ihm und im Meßrohr immer annähernd gleicher Quecksilberstand ist, und schließt nach beendetem Schütteln den Hahn ab. Bei allen diesen Operationen muß man eine Erwärmung des Fläschchens oder des Meßrohres vermeiden, indem man ersteres nur oben am Rande anfaßt, dem Meßrohr nicht mit der Hand oder dem Gesichte ganz nahe kommt usw. Nach dem Schütteln vor dem genauen Einstellen ins Niveau wird das Schüttelgefäß wieder in ein größeres Gefäß mit Wasser von der Zimmertemperatur eingesetzt, zehn Minuten darin belassen und nun das Niveau der Quecksilbermenisken gleich hoch eingestellt.

Nach Abschluß des Gases im Meßrohr kann man dessen Volum auf die Normalien (0°, 760 mm Druck, Trockenzustand) in beliebiger Weise reduzieren, also bei gewöhnlichen Nitrometern durch Beobachtung des Thermometers und Barometers und Umrechnung (am bequemsten mittels der diesem Werke beigegebenen Lunge schen Tabellen),

unter Beobachtung des Umstandes, daß der Barometerstand für feuchtes Gas korrigiert werden muß; bei Gasvolumetern durch die bei deren Beschreibung erklärte Kompression auf den dem Normalzustande entsprechenden Druck. Für jedes ccm des korrigierten Gasvolums rechnet man 0,7145 mg aktiven Sauerstoff im Permanganat, also $^1/_{20}$ davon = 0,035725 mg auf je 1 ccm des verwendeten Permanganats. Gesetzt, man hätte von 20 ccm Permanganat 112,75 ccm Gas bekommen, so entspricht jedes ccm des ersteren 112,75 × 0,035725 = 4,031 mg Sauerstoff, die Lösung ist also ein wenig stärker als halbnormal, entsprechend dem Koeffizienten 1,0077 × halbnormal.

Diese sehr rasch auszuführende Titerstellung gibt sehr gute Resultate, die von den mit Natriumoxalat nach Sörensen erhaltenen nicht um mehr als 0·1 % abweichen (Lunge, Zeitschr. f. angew, Chem. **17**, 265; 1904).

8. **Verschiedene andere Vorschläge zur Titerstellung von Permanganatlösung:**

Simon (C. r. **135**, 1339; 1902) empfiehlt Hydroxylaminoxalat, Gwiggner (Stahl und Eisen **23**, 260; 1903) kristallisiertes Ferrocyankalium, $K_4 Fe Cy_6 + 3 H_2 O$, Hopfgartner (Mon.-Hefte f. Chem. **26**, 469; 1905) metallisches Silber.

Die Anwendungen der Permanganatlösungen sind außerordentlich zahlreiche. Hier sei nur angeführt: die Bestimmung von Eisen, Oxalsäure und Oxalaten, von salpetriger Säure in Schwefelsäure und Nitriten, Ferrocyankalium, Gerbstoffen, Wasserstoffsuperoxyd; indirekt zur Rückmessung von im Überschuß angewendeten Reduktionsmitteln, z. B. Eisenoxydul, bei der Bestimmung von Salpetersäure und Nitraten, chlorsauren Salzen, Mangandioxyd und andern Superoxyden, Chlorkalk usw.

1000 ccm $^1/_2$ N.-Permanganatlösung entsprechen 4 g Sauerstoff, 2799 ccm Sauerstoff im Normalzustande, 22,505 g wasserfreier Oxalsäure, 31,5125 g kristallisierter Oxalsäure $C_2 H_2 O_4 . 2 H_2 O$, 33,500 g neutralem Natriumoxalat, 9,502 g Salpetrigsäureanhydrid, entsprechend 15,75 g wasserfreier Salpetersäure bzw. 25,44 g $H NO_3$ von 40° B. oder 29,83 g $H NO_3$ von 36° B, und 27,925 g Eisen.

Jodometrie.

Die von Bunsen eingeführten jodometrischen Methoden haben eine große Verbreitung gewonnen, und gehören zu den genauesten überhaupt bekannten, da man dabei einen Indikator von ganz ausgezeichneter Empfindlichkeit, die Stärkelösung, anwendet.

Das Jod wirkt auf viele Körper indirekt oxydierend ein, indem es sich mit Wasserstoff verbindet, den es dem Wasser entzieht, worauf der aus letzterem entstehende Sauerstoff an andere Körper übertragen wird. In andern Fällen verbindet sich das Jod direkt mit dem in dem zu bestimmenden Körper enthaltenen Wasserstoff (z. B. bei $H_2 S$) oder Natrium (bei Thiosulfat).

Im Handel findet sich als „umsublimiertes Jod" (Jodum resublimatum) eine schon sehr reine, nur durch Trocknen im Exsikkator noch von Wasser zu befreiende Ware, die man zur Herstellung von für viele Zwecke ohne weiteres brauchbaren Normallösungen verwenden kann. Für die Urprüfung muß man allerdings das Jod nochmals reinigen (S. 144).

Meist wendet man eine $^1/_{10}$ N. - Jodlösung an, die man wie folgt darstellt. Man wägt 12,7 g oder ein wenig mehr reines umsublimiertes Jod auf einer Tarierwage ab, schüttet es in einen Literkolben, der schon eine Lösung von 15—18 g Jodkalium in ca. 30 g Wasser enthält, verschließt den Kolben, schüttelt öfters, bis sich das Jod vollständig gelöst hat, und verdünnt bis zur Marke. Die Lösung wird nun auf eine solche von $^1/_{10}$ N.-Arsenlösung oder Thiosulfatlösung eingestellt, die ihrerseits auf ganz reines Jod eingestellt worden ist (S. 144).

Für Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelnatrium verwendet man zuweilen eine besondere Lösung, die durch Auflösung von 3,255 g reinem Jod mit 5 g Jodkalium zu einem Liter hergestellt ist und pro ccm 0,001 g Na_2S anzeigt.

Zuweilen wird eine $^1/_{100}$ N.-Jodlösung empfohlen, weil diese sich mit Quetschhahnbüretten verwenden lasse. Nach Versuchen von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 197; 1904) geht dies nicht an, da gerade diese verdünnte Lösung von Kautschuk sehr stark angegriffen wird. Nach vierwöchentlicher Behandlung von Kautschuk mit $^1/_{100}$ N.-Jodlösung hatte diese 92 % ihres Wirkungswertes eingebüßt. Dagegen ist es unbedenklich, die Hähne von Glashahnbüretten mit Vaseline schwach einzufetten. Auch muß man von der schwachen Jodlösung ziemlich viel zum Wasser zusetzen, um deutliche Bläuung der Stärke zu erzielen, was man jedoch durch Anwendung von viel überschüssigem Jodkalium mildern kann (Treadwells Quant. Anal. S. 502). Man bewahrt die Jodlösung in gut verschlossenen Flaschen an einem kühlen Orte auf, muß sie aber doch etwa einmal im Monate nachprüfen, da leicht etwas Jod abdunsten kann. Aus demselben Grunde soll man beim Arbeiten damit die Luft möglichst abhalten, also nicht in Bechergläsern oder Schalen, sondern in Flaschen oder enghalsigen Kolben titrieren und, wenn möglich, immer so, daß nicht die andere Flüssigkeit in die Jodlösung einläuft, sondern umgekehrt, damit die letztere möglichst kurze Zeit der Luft ausgesetzt ist. Bei Titrierung von Sulfiten geht dies allerdings nicht an, da hier der Einfluß des Luftsauerstoffs auf das Sulfit vermieden werden muß (s. u.). Natürlich muß auch die Bürette gut verschlossen sein und darf nur so weit gelüftet werden, um beim Titrieren das Ausfließen zu gestatten. Auf die Flüchtigkeit des Jods ist namentlich auch zu achten, wenn man SO_2 oder H_2S enthaltende Gase durch Jodlösung streichen läßt, um diese Verbindungen zurückzuhalten. Man schaltet, um keine Jodverluste zu erleiden, noch ein mit Jodkaliumlösung gefülltes Absorptionsgefäß hinter die Jodlösung.

Zu der Jodlösung gehört stets eine als Indikator dienende Stärkelösung und ferner eine mit ihr korrespondierende Reduktionsflüssigkeit, entweder Thiosulfat- oder Arsenlösung.

Die Stärkelösung kann man sich in folgender Weise bereiten: 3 g Kartoffelstärke werden mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen Brei verrührt und allmählich in 300 g in einer Porzellanschale kochendem Wasser eingetragen; man erhitzt weiter, bis eine fast klare Lösung entstanden ist. Man läßt diese in einem hohen Glase absetzen, gießt das Klare durch ein Filter und sättigt mit Kochsalz. Die Lösung, im Kühlen aufbewahrt, hält sich längere Zeit; sobald man Pilzvegetation in derselben bemerkt, ist sie zu verwerfen. Haltbare Stärkelösung kann man auch erreichen durch Zusatz von Quecksilberjodid (Mutnjansky, Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 220; 1897) oder Zusatz von Cassiaöl (Moerk, Chem. Zentralbl. **1904**, II, 1756).

Bequemer ist die nach Zulkowsky (Wagners Jahresber. **1878**, 753) dargestellte wasserlösliche Stärke, welche im Zustande von dickem Brei, den man nicht eintrocknen lassen darf, aufbewahrt wird, und von welcher man jedesmal eine kleine Menge mittels eines Glasstabs entnimmt.

Wroblewski (Chem.-Ztg. **22**, 375; 1898) beschreibt eine andere Art der Bereitung von wasserlöslicher Stärke mittels Ätzkali; Förster (Chem.-Ztg. **21**, 41; 1897) mittels Salzsäure; Syniewski (Berl. Ber. **30**, 2415; 1897 und **31**, 1791; 1898) mittels Natriumsuperoxyd. Carl Conrad in Kyritz fabriziert lösliche „Ozonstärke", die man am besten mit kaltem Wasser anrührt, unter Umrühren in siedendes Wasser gießt und schnell abkühlen läßt. Die Lösung hält sich längere Zeit und hat sich gut bewährt. Nach 3—4 Wochen stellen sich jedoch Schimmelvegetationen ein.

De Koninck verreibt 2 g Kartoffelstärke mit kaltem Wasser zu Brei und fügt diesen zu 1 Liter kochenden Wassers. Das Ganze wird 2—3 Minuten gekocht und 8 ccm einer mit Quecksilberjodid gesättigten 10 proz. Kaliumjodidlösung zugefügt. Die Lösung wird abgekühlt, in Standgläser gefüllt und nach zweitägigem Stehen das Klare abgezogen. Solche Lösungen sind jahrelang haltbar. (Privatmitteilung an Prof. Lunge.)

Über die Art der Verwendung der Stärke vgl. unten bei Thiosulfat.

Die Urprüfung der Jodlösung erfolgt meist vermittelst einer ihrerseits auf reines Jod oder sonst genau gestellten Lösung von Thiosulfat oder Arsenit, wofür wir auf diese Lösungen selbst verweisen müssen. Man kann auch die Jodlösung direkt auf gasvolumetrischem Wege mit Hilfe des Nitrometers oder Gasvolumeters (vgl. diese) bestimmen, wobei man sich aber genau nach folgender Vorschrift richten muß. In den äußeren Raum des „Anhängefläschchens" bringt man 50 ccm der Jodlösung, in das innere Zylinderchen ein frisch bereitetes und abgekühltes Gemisch von 6 ccm 2 proz. Wasserstoffsuperoxyd und 8 ccm 50 proz. Kalilauge. Da ein größerer Überschuß von H_2O_2 durchaus vermieden werden

muß, so darf man kein über 2 % haltendes Reagens anwenden (was man durch Umkehrung der S. 136 beschriebenen Operation der Permanganattitrierung ermitteln kann). Nach Verbindung mit dem Gasmeßrohr versetzt man das Fläschchen in kreisende Bewegung, ohne daß dabei schon etwas aus dem inneren Zylinder herauslaufen darf, neigt es dann plötzlich um 90° und bringt auf diesem Wege die beiden Flüssigkeiten zur augenblicklichen innigen Mischung. Nun schwenkt man noch einige Sekunden (nicht länger!) um, stellt die Quecksilberkuppen des Gasmeßrohres und Niveaurohres auf gleiche Ebene ein, schließt den Verbindungshahn und liest das Gasvolum ab (beim Gasvolumeter nach erfolgter mechanischer Reduktion durch Hebung des Niveaurohres usw.). Jedes ccm Sauerstoff entspricht 0,011335 g Jod nach der Gleichung:

$$2\,J + H_2O_2 = 2\,HJ + O_2.$$

Kalmann (Ber. **20**, 568; 1887) empfiehlt schwefligsaures Natron. Man läßt in die Jodlösung eine beliebig konzentrierte Lösung von Natriumsulfit einfließen, bis eben Entfärbung eintritt, wobei folgende Reaktion vorgeht: $Na_2SO_3 + 2\,J + H_2O = 2\,HJ + Na_2SO_4$, also genau das Äquivalent des Jods an Säure frei wird. Die Säure wird nun acidimetrisch durch Methylorange und Normalkalilauge bestimmt. Die Methode ist, wenn das schwefligsaure Natron völlig frei von Bisulfit, Thiosulfat und Carbonat ist, unabhängig von dem Gehalte des Natriumsulfits an Wasser, Sulfat usw. Die Umsetzung findet am besten in nicht zu stark verdünnten Flüssigkeiten statt. Jedes ccm einer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge entspricht hierbei 0,012692 g Jod.

Diese Methode ist prinzipiell durchaus richtig, leidet aber an einem Fehler, der sie gerade zu Urprüfungen so gut wie unbrauchbar macht. Wie soll man sich ein Sulfit verschaffen, das sicher ganz frei von Bisulfit, Thiosulfat und Carbonat ist? Das „chemisch reine" Natriumsulfit enthält nach Lunges Erfahrungen (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 235; 1904) meist etwas Carbonat. Die naheliegende Idee, Phenolphtalein zuzusetzen, dann $^1/_5$ N.-Salzsäure bis zur Entfärbung, um $NaHCO_3$ zu bilden, und eine der gebrauchten Menge gleiche Menge Salzsäure zuzufügen, um auch das $NaHCO_3$ in NaCl überzuführen und so ein absolut neutrales Na_2SO_3 zu erhalten, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht ausführbar, da der Umschlag der Farbe des Phenolphtaleins in diesem Falle ganz allmählich und unsicher ist, wie Lunges Versuche (s. o.) und diejenigen von Raschig (Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 577; 1904) gezeigt haben. Bessere Resultate erhält man, wenn man das Natriumsulfit nach Zusatz von viel Chlornatrium und Abkühlung auf 0° mit Phenolphtalein und Salzsäure titriert und das Doppelte der hierbei verbrauchten N-Salzsäuremenge der Menge des N-Natrons zusetzt, die man in einer andern Probe nach Entfärbung der Jodlösung braucht. Das macht aber das Verfahren schon wieder etwas umständlicher und schließlich ist es doch nicht so genau und zuverlässig wie die Einstellung mit reinem Jod.

Kalmanns Methode läßt sich natürlich auch umgekehrt zur Bestimmung von schwefliger Säure verwenden (was freilich kein Vorteil gegenüber der direkten Titrierung mit Jodlösung, vielmehr weniger genau ist) sowie auch zur Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat, indem man in ein gemessenes Volum titrierter Jodlösung die zu untersuchende Lösung aus einer Bürette zufließen läßt, bis eben Entfärbung eingetreten ist, dann mit Methylorange versetzt und mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge austitriert. Die dem verbrauchten Natron äquivalente Jodmenge entspricht dem Sulfit, die Gesamtmenge des Jods abzüglich der letzteren dem Thiosulfat.

Raschig (s. o.) benutzt die Reaktion:

$$SO_2 + 2\,J + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Er verwendet $^1/_{20}$ N.-Lösungen an schwefliger Säure, läßt die schweflige Säure zur Jodlösung fließen und titriert die entstandenen Säuren mit Natronlauge und Methylorange.

Man beachte, daß nach den Beobachtungen von Finkener (Finkener-Rose, Quant. Anal., 6. Aufl., 1871, S. 937), Volhard (Lieb. Ann. **242**, 94; 1887) u. a. die Reaktion zwischen Jod und schwefliger Säure oder Sulfit nur dann eine glatte ist, wenn die schweflige Säure oder Sulfitlösung unter Umrühren in die Jodlösung eingetropft wird, nicht umgekehrt, wo man zu wenig Jod verbrauchen würde.

Man verfährt nach Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 577; 1904) für genaue Analysen am besten so, daß man die schwefligsaure Lösung unter sanfter Bewegung des Gefäßes direkt unter die Jodlösung fließen läßt.

Die Erklärung der zu kleinen Zahlen bei Titrieren von schwefliger Säure und Sulfiten unter Zufügen von Jodlösung ist von Bunsen dahin gegeben worden, daß die Reaktion zwischen Jod und schwefliger Säure umkehrbar sei und nur bei sehr starker Verdünnung praktisch vollständig verlaufe. Volhard zeigte die Unhaltbarkeit dieser Erklärung und gibt als Grund den Ablauf folgender Reaktionsgleichungen an:

1. $SO_2 + 4\,HJ = S + 2\,H_2O + 4\,J$;
2. $2\,SO_2 + 4\,H_2O + 4\,J = 2\,H_2SO_4 + 4\,HJ$.

Berg (Chem. Zentralbl. **1903**, I, 249) und Raschig (s. o.) erklären den Minderverbrauch an Jod einerseits durch die Verflüchtigung von schwefliger Säure, anderseits durch die Oxydationsfähigkeit von schwefliger Säure durch Luftsauerstoff, die nach Raschig besonders merkbar wird, wenn sie aus einem Salze in Freiheit gesetzt wird.

Rupp (Ber. **35**, 3694; 1902) zeigt, daß man SO_2 auch in alkalischer bicarbonathaltiger Lösung genau titrieren kann, doch nur in Form einer Rücktitration mit $^1/_4$ stündiger Reaktionsdauer, da die Oxydationsgeschwindigkeit von Sulfiten wesentlich geringer als die von freier schwefliger Säure ist.

Nach Ruff und Jeroch (Ber. **38**, 409; 1905) sind gute Resultate mit dieser Methode nur dann zu erhalten, wenn die Rücktitration unterlassen und der Zutritt von Sauerstoff vermieden wird dadurch, daß man in einer Kohlensäureatmosphäre arbeitet und Mannit zusetzt.

Rupp (Ber. **38**, 1903; 1905) erklärt die abweichenden Resultate von Ruff und Jeroch damit, daß diese Forscher die bicarbonathaltige Jodlösung zur Sulfitlösung fließen ließen, während Rupp und Finck (Ber. **35**, 3694; 1902) umgekehrt verfahren, wodurch der Einfluß des Luftsauerstoffs ausgeschaltet wird, besonders wenn der Jodüberschuß dauernd vorherrscht.

Ashley (Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 69; **46**, 211; 1905) setzt zur Bestimmung von schwefliger Säure und löslichen Sulfiten mindestens zweimal soviel Jod, als zur Oxydation erforderlich ist, zu der mit Natriumbicarbonat versetzten Lösung der Substanz, deren Volumen nicht mehr als 100 ccm betragen soll. Hierauf wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und dann der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Nach den Versuchen von Topf (Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 137, 277; 1887) führt die Rücktitration von Jod mit Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Natriumbicarbonat zu ganz falschen Werten.

Young (Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1028; 1904) empfiehlt zur Titerstellung von Jodlösungen wasserfreies Thiosulfat, das aus der bei 30—35° gesättigten wäßrigen Lösung durch Abkühlen, Trocknen über Schwefelsäure und Erhitzen im Luftbade auf 80° erhalten wird.

Metzl (Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 156; 1906) und Lutz (ebenda **49**, 338; 1906) empfehlen Brechweinstein zur Urprüfung, Bruhns (Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 277; 1906) Kaliumbichromat.

Die Verwendung der Jodlösung (Jodometrie), meist in Verbindung mit der ihr entsprechenden Thiosulfat- oder Arsenlösung (s. u.), ist eine sehr ausgedehnte, u. a. zu folgenden Bestimmungen:

Schweflige Säure, die als Gas, ferner gelöst in Wasser in sehr verdünnten Lösungen, aber in jeder Konzentration in Lösungen ihrer Salze, durch Jod bestimmt wird, weshalb man freie SO_2 nur mit Natriumcarbonat abzustumpfen braucht. Die Sulfitlösung muß aber in die Jodlösung einfließen, nicht umgekehrt (S. 141).

Thiosulfate, die dabei in Tetrathionate übergehen (vgl. unten).

Chlor und Brom (freies), indem man dadurch aus Jodkalium Jod frei macht. Ebenso das Chlor der unterchlorigen Säure und der Hypochlorite. Nach Lunges Vorschlage kann man diese beiden nebeneinander bestimmen, da bei der Wirkung des Jods auf die erstere halb so viel Alkali frei wird als bei den Hypochloriten und mithin die erstere durch den Überschuß von Alkali gemessen werden kann, der über 1 Äq. KOH auf 2 Äq. Jod entsteht:

$$HO\,Cl + 2\,KJ = KOH + K\,Cl + J_2$$
$$Na\,OCl + 2\,KJ + H_2O = 2\,KOH + Na\,Cl + J_2.$$

Für Chlorkalktitrierung kann das jodometrische Verfahren gleichfalls verwendet werden, wird aber hier besser durch direkte Anwendung der Arsenlösung (S. 148) ersetzt.

Schwefelwasserstoff und Sulfite, nach der Reaktion: $H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$; bei verdünnten, vor Luftsauerstoff geschützten Lösungen vollständig genau. Ebenso kann die Analyse aller Verbindungen ausgeführt werden, die bei der Zersetzung mit Salzsäure H_2S geben, durch Austreibung desselben und Absorption in Jodlösung.

Arsenige Säure: $As_2O_3 + 2\,H_2O + 4\,J = As_2O_5 + 4\,HJ$.

Mangandioxyd, andere Superoxyde.

Chlorsäure und Chromsäure sowie deren Salze, durch Zersetzung mit Salzsäure, Auffangen des frei werdenden Chlors in Jodkalium und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods. Auch eine große Anzahl von Restmethoden, bei denen Chromat im Überschuß zugesetzt und dieser zurücktitriert wird.

Auch zur Acidimetrie kann man diese Reaktion verwerten. Wenn man 1 Äq. Kaliumjodat mit überschüssigem Jodkalium vermischt, so erfolgt bei Zusatz einer Säure die Reaktion:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,J + 6\,K\,Cl + 3\,H_2O.$$

Wenn man das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat oder Arsenit und Stärke bestimmt, so erreicht man die Acidimetrie mit der Genauigkeit der Jodometrie. Auf Grund dieser Reaktion kann man natürlich auch freie Alkalien bestimmen, indem man erst Normalsäure im Überschuß zugibt und dann diesen Überschuß wie oben mißt. (Gröger, Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 353, 385; 1890.)

Wenn von manchen der Jodometrie eine weit größere Genauigkeit als der Alkalimetrie zugeschrieben wird, so ist dies insofern richtig, als die Jodstärkereaktion weitaus empfindlicher und in die Augen fallender als der Farbenumschlag der alkalimetrischen Indikatoren ist. Aber wenn man die Flüchtigkeit des Jods und die auch hier genau wie überall wirkenden Unsicherheiten in der Kalibrierung der Meßgefäße und der Ablesungen bedenkt, so wird man verstehen, daß schließlich auch bei der Jodometrie eine Genauigkeit von $+ {}^1/_{1000}$ des Gesamtbetrages schon als gute Arbeit betrachtet werden kann, also dasselbe, was auch mit Phenolphtalein oder Methylorange bei gehöriger Vorsicht leicht erreicht oder sogar überschritten wird.

Natriumthiosulfatlösung.

Man löst für eine $^1/_{10}$ N.-Lösung 24,822 g des reinen kristallisierten Salzes $Na_2S_2O_3$, $5\,H_2O$ in gut ausgekochtem Wasser und verdünnt es mit ebensolchem, wieder erkaltetem Wasser auf 1 Liter.

Reines Thiosulfat erhält man nach Meineke (Chem.-Ztg. **18**, 33; 1894), indem man das als „chemisch rein" käufliche Präparat mehrmals aus Wasser umkristallisiert und es dann mit starkem Alkohol

zu feinem Pulver verreibt. Die breiige Masse wird auf einem Saugfilter mit reinstem Äther ausgewaschen, darauf so lange Luft durchgesaugt, bis der Äther nahezu verdunstet ist, das Salzpulver vom Filter abgenommen und, lose mit Papier bedeckt, 24 Stunden an der Luft liegen gelassen, worauf es in einer dicht schließenden Glasflasche aufbewahrt wird. Dieses Salz ist nach Meineke so rein (99,99 Proz.), daß man es zur Urprüfung der Jodlösungen benutzen könne, wogegen jedoch sehr gewarnt werden muß, da der Wassergehalt keineswegs als sicher angenommen werden kann.

Reines Thiosulfat soll sich ohne alle Trübung in Wasser lösen, mit Chlorbaryum keinen Niederschlag geben (was auf Sulfat, Sulfit oder Carbonat deuten würde) und Phenolphtalein nicht röten (Carbonat). Auch Sulfid und Chlorid müssen abwesend sein.

Die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat geschieht unter Bildung von Tetrathionat: $2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,Na\,J + Na_2S_4O_6$. Man setzt, wo es angeht, die Jodlösung aus einer Bürette der Thiosulfatlösung zu, die neutral sein soll (schon schwache Säuren, wie z. B. Kohlensäure, würden freie Thioschwefelsäure bilden, die in H_2O, SO_2 und S zerfällt, wodurch natürlich der Wirkungswert der Lösung geändert wird). Sowie Jod im Überschuß vorhanden ist, zeigt sich eine schwache gelbe Färbung. Schärfer ist der Umschlag bei Gegenwart von Stärkelösung, indem blaue Jodstärke entsteht (nur bei gewöhnlicher Temperatur!). Man darf nie die Stärkelösung bei überschüssiger Jodlösung zusetzen, also etwa, wenn man mit dieser beginnt und Thiosulfat- oder Arsenlösung aus einer Bürette einfließen läßt, da hierbei die Stärke vom Jod, unter teilweisem Verbrauche von diesem, in anders gefärbte Verbindungen zersetzt wird. In diesen Fällen darf man die Stärkelösung erst gegen das Ende zusetzen, wenn nur noch sehr wenig Jod vorhanden ist.

Es ist ferner, besonders bei Verwendung sehr verdünnter, z. B. $^1/_{100}$ N.-Jodlösung, zu berücksichtigen, daß man bei der Titerstellung sowohl wie bei der Analyse für ungefähr gleiche Konzentration des Jodids zu sorgen hat, da die Blaufärbung mit Stärke nicht nur von der Anwesenheit des Jodids, sondern auch in hohem Maße von seiner Konzentration abhängt (Treadwell, Quant. Anal., 4. Aufl., S. 502).

Hat man eine sonst richtig gestellte Jodlösung, so kann man die Thiosulfatlösung aus gewöhnlichem „reinen" Salze des Handels darstellen, dann mit der Jodlösung vergleichen und korrigieren.

Eine weitere Kontrolle der Thiosulfatlösung, die zugleich als Urprüfung für diese und indirekt für die Jodlösung dient, kann in folgender Weise vorgenommen werden. Man stellt sich reines und trockenes Jod her, indem man ca. 5 g käufliches Jod (das als Verunreinigungen Chlor, Brom, Jodsäure enthält) mit ca. 2 g Jodkalium verreibt, in einem Schälchen oder Becherglas auf einem Sandbad oder einer Asbestplatte langsam erhitzt, bis sich reichliche Dämpfe erheben, und nun mit einem Trichter, dessen Mündung lose verstopft ist, Uhrglas oder wassergekühlten Kölbchen bedeckt. Man läßt nun den größten Teil des Jods an die kühleren Flächen ansublimieren,

befreit diese nach beendeter Sublimation vom Jod mittels eines Glasspatels und sublimiert nun nochmals ohne Anwendung von Jodkalium. Das so gewonnene Jod bewahrt man in einem Chlorcalciumexsikkator mit nicht eingefettetem Deckel auf. (Nach Treadwell, a. a. O. S. 497, zieht Jod, über Schwefelsäure stehend, von dieser an und greift auch Fett an, wobei sich Jodwasserstoff bildet.)

Man beschickt zwei oder drei kleine Wägegläschen mit tadellos eingeschliffenen Stopfen mit je 2—2½ g gepulvertem reinen Jodkalium (frei von jodsaurem Kali, was man dadurch erkennt, daß bei Zusatz von Salzsäure zu einer nicht zu konzentrierten Lösung nicht sofort eine Gelbfärbung eintritt), fügt 0,5 ccm Wasser (nicht mehr) zu, verschließt und wägt. Nun öffnet man die Gläschen, wirft in jedes 0,4—0,5 g reines Jod, verschließt sofort und wägt wieder. Das Jod löst sich in der konzentrierten Jodkaliumlösung fast augenblicklich auf. Man schiebt das verschlossene Gläschen durch den Hals eines vorher mit 200 ccm Wasser und ca. 1 g Jodkalium beschickten Erlenmeyerkolbens von 500 ccm Inhalt, entfernt den Stopfen und läßt diesen rasch mitsamt dem Gläschen hinunterfallen. Man läßt nun sofort die Thiosulfatlösung zufließen, und wenn die Farbe nur noch hellgelb ist, setzt man ein wenig Stärkelösung zu und titriert genau bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die verbrauchte Menge Thiosulfatlösung in Kubikzentimetern, multipliziert mit 0,012 692, ist gleich dem angewendeten Gewichte von Jod, wenn die Lösung richtig war.

Für Herstellung größerer Mengen von reinem Jod setzt man nach Cl. Winkler dem Roh-Jod außer 5 % Jodkalium noch 10 % gebrannten Kalk zu, um das Wasser zu binden, und bedeckt das Gefäß mit einem mit Wasser gefüllten Kolben, an dem sich das sublimierende Jod ansetzt.

De Koninck (Chem.-Ztg. **27**, 192; 1903) bereitet reines Jod zur Titerstellung, indem er 1 T. Jodkalium (vorher zur Entfernung von Jodcyan mit etwas Jodwasserstoffsäure umkristallisiert) mit 1¾ T. vorher geschmolzenem Kaliumbichromat, beide fein gepulvert und getrocknet, innig mengt und in eine kleine Retorte bringt, deren Hals dicht in einen kleinen Erlenmeyerkolben paßt. Der Kolben wird mit einem geblasenen Glaskügelchen, das später, als Verschluß dient vorher gewogen, so daß man nachher das Gewicht des kondensierten Jods ermitteln kann. Die Retorte wird allmählich bis zu beginnender Rotglut erhitzt, der Hals derselben ebenfalls so hoch, daß sich dort kein Jod verdichten kann. Der Kolben wird durch eine Asbestplatte vor der Hitze geschützt. Die Ausbeute an Jod beträgt über 95 %. Die Reaktion ist:

$$6\,KJ + 5\,K_2Cr_2O_7 = 8\,K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 6\,J.$$

Ganz falsch ist die Annahme, daß die Reaktion sei:

$$6\,KJ + K_2Cr_2O_7 = 6\,J + 4\,K_2O + Cr_2O_3.$$

(Vgl. Chem. Zentralbl. **1903**, I, 1435.)

Lean und Whatmough (Journ. Chem. Soc. **73**, 148; 1898; Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 443; 1903) wollen das reinste Jod durch Erhitzen von Kupferjodür darstellen.

Meineke (Chem.-Ztg. **16**, 1219; 1892) stellt chemisch reines Jod zur Urprüfung durch Fällung einer Lösung von gleichen Teilen von Jodkalium und Kaliumjodat mit Schwefelsäure her. Er empfahl später (ebenda **19**, 2, 1895) das schon früher von C. v. Than (Zeitschr. f. anal. Chem. **16**, 477, 1877) vorgeschlagene Kaliumbijodat, das sich in vorzüglicher Reinheit im Handel finde, und dessen selbst verdünnte Lösung durchaus haltbar sei. Die Reaktion verläuft in saurer Lösung wie folgt:

$$KH(JO_3)_2 + 10\,KJ + 11\,HCl = 12\,J + 11\,KCl + 6\,H_2O.$$

Demnach entsprechen 389,95 T. reinem Kaliumbijodat 1523,00 T. Jod.

Diese Methode scheint sehr bequem namentlich zur wiederholten Kontrolle der Thiosulfatlösung zu sein, indem man sich für diesen Zweck eine (gut haltbare) Lösung des Bijodats herstellt. Aber es wäre ein großer Irrtum, wenn man sich auf die „chemische Reinheit" irgendeines käuflichen Bijodats verlassen wollte. Das Salz kann ebenso leicht zu viel wie zu wenig Jodsäure enthalten. Nach Lunges Versuchen (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 225, 233; 1904) zeigten Präparate aus den allerersten Bezugsquellen keineswegs solche Resultate, daß man sich darauf als auf „Ursubstanzen" verlassen könnte, und auch Umkristallisieren mit oder ohne Zusatz von freier Jodsäure führte nicht weiter.

Übrigens zeigte sich dabei das von Jul. Wagner empfohlene Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure nicht ausreichend, und es mußte, wie es auch Meineke empfiehlt, zum Trocknen bei 100° gegriffen werden, wobei eine merkliche Zersetzung nicht stattfand. Auch Treadwell (a. a. O. S. 498) warnt davor, das käufliche Bijodat als wirklich rein anzunehmen. Will man also Kaliumbijodat als Titersubstanz benutzen, so muß man erst seinen Wirkungswert bestimmen, was aber nicht direkt auf acidimetrischem Wege angeht (vgl. S. 116), sondern mittels einer auf anderm Wege eingestellten Natriumthiosulfatlösung geschehen müßte. Dadurch wird der Wert des Bijodats als „Ursubstanz" aufgehoben. Es verbleibt nur noch seine Anwendung in Form einer anderweitig zu kontrollierenden Lösung zur zeitweiligen Kontrolle der Thiosulfatlösung. Man wird also lieber, was gegenüber allen übrigen Vorschlägen für die jodometrische Urprüfung geltend gemacht werden muß, auf die S. 144 beschriebene Prüfung mit reinem Jod zurückkommen! Caspari (Chem. Zentralbl. **1904**, II, 1480) empfiehlt neuerdings die Anwendung von Kaliumbijodat, Riegler (Chem. Zentralbl. **1907**, I, 503) die von Ammoniumtrijodat $NH_4H_2(JO_3)_3$.

Riegler (Chem. Zentralbl. **1897**, I, 1169) empfiehlt zur Titerstellung des Thiosulfats kristallisierte Jodsäure, wogegen Walker (Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 99; 1898) Einwendungen erhebt.

Kratschmer empfiehlt Natriumbromat (Zeitschr. f. anal. Chem. **24**, 546; 1885). Zulkowsky (Journ. f. prakt. Chem. **103**, 351; 1868) und dann Crismer empfehlen normales Kaliumchromat (Ber. **17**, 642; 1884), dessen Nachteile aber von Meineke (Chem.-Ztg. **19**, 3; 1895) hervorgehoben werden. Jul. Wagner (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 951; 1898) zieht den andern Reagenzien das Kaliumbichromat unter ganz bestimmten Bedingungen vor. Dietz und Margosches (ebenda **16**, 317; 1903 und **18**, 1516; 1905) verwenden Kaliumchlorat, aus dem durch Zusatz von Salzsäure und Jodkalium das genaue Äquivalent an Jod freigemacht wird.

Mit gutem Vorteil läßt sich mit Hilfe einer nach Sörensen (S. 127) eingestellten Permanganatlösung nach Volhard eine Titerstellung der Thiosulfatlösung durchführen (S. 134).

Plimpton und Chorley (Journ. Chem. Soc. **67**, 315; 1895) empfehlen das (sehr schwer lösliche) Baryumthiosulfat für die Jodometrie. Mutnianski (Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 220; 1897) hebt hervor, daß eine bei 17,5° C gesättigte Lösung dieses Salzes genau $^1/_{100}$ normal ist.

Besson (Collegium **1907**, 193) oxydiert Natriumthiosulfat bei Gegenwart einer gemessenen Menge $^1/_{10}$ N.-Lauge mit Wasserstoffsuperoxyd. Die bei der Oxydation entstehende Schwefelsäure wird durch die überschüssige Lauge neutralisiert und deren Überschuß mit Säure zurücktitriert.

Zuweilen, vor allem mit $^1/_{100}$ N.-Jodlösung, wird man auch eine $^1/_{100}$ N.-Thiosulfatlösung brauchen, die man jedoch immer frisch herstellen muß, da sie sich nicht lange hält. Auch die $^1/_{10}$ N.-Lösung ist nicht unbedingt haltbar. Kohlensäure in Gegenwart von Sauerstoff und Sonnenlicht wirken auf sie ein. Topf (Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 150; 1887), der diese Verhältnisse genau untersucht hat, empfiehlt Bereitung der Lösung mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser, Aufbewahrung an einem kühlen, vor direktem Sonnenlichte geschützten Orte und geringen Zusatz von Kaliumcarbonat (nicht Ammoniumcarbonat), was aber den Zusatz von freier Säure zur Jodlösung beim Titrieren bedingt; ferner Überschichtung mit Petroleumäther in einer Flasche, die mit Kohlendioxydabsorptionsvorrichtung gegenüber der Luft versehen ist, und aus der man die Lösung mittels eines Hebers entnimmt. Letztere Vorrichtung wird wohl selten angewendet und lieber die Lösung in Zwischenräumen von etwa 2 Monaten durch Urprüfung kontrolliert.

Nach Treadwell (a. a. O. S. 496) kann man sich alle Umständlichkeiten mit Bezug auf Kohlensäurefreiheit usw. bei Bereitung und Aufbewahrung der Thiosulfatlösung ersparen, wenn man diese aus käuflichem „reinen“ Salze mit beliebigem destillierten (auch CO_2-haltigen) Wasser bereitet und mindestens eine Woche stehen läßt, ehe man ihren Titer stellt. Die Kohlensäure hat dann ihre Wirkung getan, der entstandene Schwefel hat sich

ausgeschieden, und die Lösung hält sich von nun an ohne weitere Veränderung. Ein Zusatz von Ammoniumcarbonat ist durchaus zu verwerfen.

Arsenlösung.

Eine alkalische Lösung von arseniger Säure ist ganz unempfindlich gegen Sauerstoff, reagiert aber mit Jod wie folgt:

$$As_2O_3 + 2J_2 + 2H_2O = 4HJ + As_2O_5.$$

Der Prozeß ist umkehrbar und geht nur dann vollständig im Sinne von links nach rechts vor sich, wenn die entstehende Halogenwasserstoffsäure durch Neutralisation entfernt wird. Da Alkalihydroxyde und Alkalicarbonate Jod verbrauchen, dürfen sie nicht zur Neutralisation verwendet werden, Alkalibicarbonate, welche gegenüber Jod wirkungslos sind, eignen sich für diesen Zweck, nach W a s h b u r n (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 31; 1908) auch Natriumborat und am besten Natriumphosphat Na_2HPO_4.

Chlor oder Brom wirken in alkalischen Lösungen ebenso wie Jod. Man kann deshalb in sehr vielen Fällen die Arsenlösung an Stelle von Thiosulfat zusammen mit Jodlösung gebrauchen, wobei sie vor der Thiosulfatlösung den Vorzug unbeschränkter Haltbarkeit besitzt. Ihre Hauptverwendung ist allerdings die zur Bestimmung des „bleichenden Chlors" in Chlorkalk und alkalischen Hypochloriten, wobei der Endpunkt der Reaktion durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier angezeigt wird (s. bei Chlorkalk).

Man verwendet zur Herstellung dieser Lösung käufliche reine gepulverte arsenige Säure, welche man prüft (dies ist sehr notwendig!), ob sie beim Sublimieren aus einem Schälchen in ein Uhrglas nicht anfangs ein gelbliches Sublimat (von As_2S_3, das leichter flüchtig ist) gibt und sich bei stärkerem Erhitzen g a n z verflüchtigt. Erweist sie sich als ungenügend rein, so wird sie durch Umkristallisieren aus heißer Salzsäure (1:2) — Arsentrisulfid bleibt ungelöst — gereinigt. Die Kristalle werden mit Wasser gewaschen und bei Wasserbadtemperatur getrocknet. Vor dem Gebrauche läßt man das Pulver einige Zeit im Exsikkator über Chlorcalcium und kann es dann ohne besondere Vorsichtsmaßregeln abwägen, da es nicht hygroskopisch ist.

Zur Bereitung einer Zehntelnormallösung wägt man 4,950 g arsenige Säure genau ab, kocht mit ca. 10 g reinem doppelkohlensauren Natron und ca. 200 ccm Wasser bis zur völligen Auflösung, setzt noch einmal 10 g Bicarbonat zu und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 Liter[1]), oder man löst nach T r e a d w e l l (a. a. O. S. 501) obige Menge in einer Porzellanschale in möglichst wenig heißer Natronlauge.

[1]) R e u t e r und P e t r i c c i o l i glauben, daß diese Methode nicht genau sei, weil sich Na_2CO_3 bilde, das Jod absorbiere (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 1181; 1901). L u n g e hat ebenda S. 1298 nachgewiesen, daß diese Einwendung grundlos ist, und kein Grund vorliegt, das im Text beschriebene Verfahren abzuändern.

Die Lösung wird in den Literkolben gegossen, die Schale nachgespült, ein Tropfen Phenolphtaleinlösung zugefügt und nun reine, verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung zugefügt. Dann gibt man ca. 20 g Natriumbicarbonat, in 500 ccm Wasser gelöst, hinzu und füllt bis zur Marke auf. Die Lösung ist durchaus haltbar und äquivalent mit 0,003 546 g Chlor oder 0,012 692 g Jod pro Kubikzentimeter.

Bei Anwendung von reiner und trockener arseniger Säure wird diese Lösung von vornherein richtig sein. Man kann sie aber noch kontrollieren, was man namentlich bei Bereitung größerer Mengen nicht verabsäumen sollte, mit Hilfe von reinem Jod, genau wie dies S. 145 für Thiosulfat beschrieben ist.

Silberlösung und Rhodanlösung.

Die Silberlösung wird zur maßanalytischen Bestimmung von Chloriden durch Ausfällung von Ag Cl unter Benutzung von gelbem Kaliumchromat oder von Kaliumarseniat als Indikator da verwendet, wo es nicht auf äußerste Genauigkeit, sondern auf schnelle Arbeit ankommt, ferner zur Bestimmung von Cyanid. Ihre Darstellung ist äußerst einfach, da das kristallisierte Silbernitrat chemisch rein und trocken im Handel vorkommt und nur zur Vorsicht vor der Abwägung im Exsikkator aufbewahrt werden muß. Man erhält eine $^1/_{10}$ N.-Lösung durch Auflösen von 16,989 g Silbernitrat zu einem Liter; jedes ccm zeigt dann 0,003 546 g Cl, 0,003 646 8 g HCl, 0,005 846 g Na Cl usw. an.

Zuweilen zieht man eine Lösung vor, die direkt 0,001 g Na Cl pro ccm anzeigt; man bereitet sie durch Auflösen von 2,906 g Silbernitrat zu einem Liter.

Um diese (von F. M o h r herstammende) Methode auszuführen, darf man nie in saurer Lösung arbeiten. Wenn die Lösung sauer ist, so setzt man Natriumcarbonat zu, wovon ein geringer Überschuß nichts schadet, während der geringste Überschuß von Säure die Reaktion stört. Man läßt in die chloridhaltige Flüssigkeit, der man 4 bis 5 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von gelbem Kaliumchromat zugesetzt hat, die Silberlösung unter tüchtigem Umrühren einlaufen, bis der anfangs weiße Niederschlag eine beim Rühren nicht mehr verschwindende rötliche Farbe angenommen hat, die man bei künstlicher Beleuchtung sogar besser als bei Tageslicht sieht, weil dann das Gelb der Lösung, aber nicht das Rot des Niederschlages verschwindet. Man braucht allerdings einen Überschuß von etwa 0,2 ccm der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, den man von der verbrauchten Menge abziehen muß. Die Korrektur ist von der Flüssigkeitsmenge abhängig und wird am besten durch einen blinden Versuch ermittelt. Wenn man arsensaures Natron als Indikator anwendet, so ist der Umschlag noch schärfer und eine Korrektion für Mehrverbrauch nicht am Platze (L u n g e). Einen überstürzten Versuch kann man durch Zusatz von $^1/_{10}$ N.-Chlornatriumlösung korrigieren.

Bei dem Verfahren von Volhard (Ann. **190**, 49; 1878) kann man in saurer Lösung arbeiten. Man braucht dazu außer der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung eine Lösung von chlorfreiem Rhodanammonium, die man durch Auflösen von 7,5—8 g des (immer feuchten) Salzes zu einem Liter und genaues Einstellen auf die Silberlösung erhält. Einmal eingestellt, ist der Titer vollkommen beständig. Als Indikator dient eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Ferriammoniumsulfat (Eisenalaun), von der man 5 ccm zu 200—300 der zu titrierenden Flüssigkeit setzt. Man verdünnt 10 oder 20 ccm der Silberlösung mit 200 ccm Wasser, fügt 5 ccm Eisenalaunlösung zu und, falls dadurch eine Färbung entsteht, so viel Salpetersäure, bis diese verschwindet. Nun läßt man die Rhodanlösung unter Umrühren einlaufen; das Auftreten einer rosa Farbe zeigt das Ende der Reaktion, was infolge des Zusammenballens des Rhodansilbers leicht zu sehen ist. Der Vorgang ist folgender: $Ag\,NO_3 + K\,CN\,S = Ag\,CN\,S + KN\,O_3$. Ist die Ausfällung des schwerlöslichen Silberrhodanats beendet, so erzeugt der nächste im Überschuß zugesetzte Tropfen der Rhodanlösung eine rosa Färbung infolge Bildung von Eisenrhodanat $Fe\,(CN\,S)_3$. Henriques hebt hervor, daß man immer die Rhodanlösung zur Silberlösung laufen lassen muß, nicht umgekehrt. Nachdem die so geprüfte Rhodanlösung in derselben Weise, wie es S. 109 beschrieben ist, korrigiert und in eine $^1/_{10}$ N.-Lösung umgewandelt worden ist, dient sie zur Chlorbestimmung wie folgt. Man setzt zu der zu analysierenden Lösung so viel von der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, bis alles Chlor als Ag Cl ausgefällt und noch ein Überschuß von Silberlösung vorhanden ist, den man nun nach Zusatz von Eisenalaun durch die $^1/_{10}$ N.-Rhodanlösung zurücktitriert. Die Differenz zwischen der verbrauchten Silberlösung und Rhodanlösung zeigt das Chloridchlor.

Drechsel (Journ. f. prakt. Chem. **15**, 191; 1877) und Rosanoff und Hill (Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 269; 1907) weisen darauf hin, daß Eisenrhodanid durch Chlorsilber zersetzt werde nach der Gleichung $Fe\,(CNS)_3 + 3\,Ag\,Cl = Fe\,Cl_3 + 3\,Ag\,CNS$, und daß deshalb bei der Volhardschen Titration zur Bestimmung der Chloride das ausgefällte Chlorsilber vor der Rücktitration mit der Rhodanlösung abfiltriert werden müsse. (S. a. Rose, Journ. Chem. Soc. London **77**, 232; 1900). Nach Volhard (Lieb. Ann. **190**, 8; 1878) verläuft diese Reaktion so langsam, daß sie vernachlässigt werden kann. Nach unveröffentlichten Versuchen von Berl spielt die Temperatur hier eine Rolle. Je höher die Temperatur, um so stärker ist der Umsatz von Chlorsilber mit Rhodaneisen. Man wird deshalb für genaue Versuche bei tiefer Temperatur, am besten bei 0°, titrieren. Nach Hoitsema (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 647; 1904) scheint das frisch gefällte Rhodansilber die Fähigkeit zu besitzen, größere Mengen Rhodankalium zu adsorbieren, wodurch sich der Mehrverbrauch an Rhodankalium erklären ließe, was übrigens auch schon von Drechsel (s. o.) vermutet wurde.

Allgemeine Bemerkungen über Maßanalyse.

In den meisten Fällen braucht man durchaus eine richtige Beleuchtung, um den Farbenumschlag bis auf einen Tropfen deutlich zu unterscheiden. Direktes Sonnenlicht kann ebenso schädlich sein wie die ungenügende Beleuchtung an trüben Wintertagen oder an unpassenden Stellen des Arbeitsraumes. Wo es angeht, wird man die Büretten, schon der leichteren Ablesung halber, an einem Fenster, das womöglich gegen Norden gerichtet ist, aufstellen. Bei künstlicher Beleuchtung sind die Farbenumschläge meist weniger deutlich (besonders bei Lackmus), vor allem, wenn das Licht eine gelbe Farbe hat, während Auerlicht und gute elektrische Beleuchtung dem Geübten fast dieselbe Leichtigkeit der Beobachtung wie Tageslicht gewähren. (S. a. S. 82.)

Jedenfalls sollte man eine rein weiße Unterlage nicht nur unmittelbar unter dem Titriergefäße, sondern auch über eine größere Oberfläche des Tisches hinweg anwenden. Am schönsten und reinlichsten sind Tische mit Porzellanplatten, aber ein Bogen weißes Papier dient fast ebenso gut; in vielen Fällen, z. B. beim Titrieren von Methylorange, ist es zweckmäßig, in flachen, weißen Porzellanschalen zu titrieren. Titriert man in Glasgefäßen, so muß man in zweifelhaften Fällen das Glas einmal im auffallenden, dann im durchfallenden Licht einmal von der Seite, dann wieder von oben herab betrachten, um sicher zu gehen, ob der Farbenumschlag wirklich eingetreten ist. Für den Anfänger wird es oft vorteilhaft sein, Vergleichslösungen in Gläsern von ähnlicher Größe mit beiden in Frage kommenden Farben (vor und nach dem Umschlage) und von gleicher Intensität der Färbung wie bei dem Versuchsglase selbst zur Hand zu haben.

Das bisher Gesagte gilt größtenteils auch von allen kolorimetrischen Arbeiten.

Meist empfiehlt es sich, wenn man irgend im Zweifel ist, ob nicht die Farbenänderung schon eingetreten ist, zunächst den Stand der Bürette abzulesen, dann wieder einen Tropfen zuzusetzen, diesen aber nicht als verbraucht zu rechnen, wenn die Farbenänderung nur stärker, aber nicht qualitativ verschieden ausfällt. Noch sicherer ist es häufig, tropfenweise bis zur ganz entschiedenen Farbenänderung vorzugehen, um dann den genauen Umschlagspunkt nochmals durch Rücktitrieren mit der entsprechenden Normalflüssigkeit festzustellen.

Beim Titrieren ist, namentlich gegen das Ende, fortwährende Bewegung der Flüssigkeit erforderlich. Statt mit einem Glasstabe umzurühren, wobei leicht die einfließenden Tropfen von diesem abspritzen, ist es besser, das Glas gut umzuschwenken. Bei einem nicht über die Hälfte gefüllten Becherglase geht dies ohne Gefahr eines Überlaufens, besser noch bei Erlenmeyer-Kolben mit kurzem weiten Halse. Enghalsige Kolben sind nicht bequem, weil dabei die Tropfen aus der Bürette zufällig danebengehen können.

Über die Qualität des zu verwendenden Glases ist das Nötige schon S. 68 gesagt worden.

Beim Kochen in Porzellanschalen dürfen diese nie mehr als höchstens halb gefüllt sein, weil sonst durch Überspritzen leicht Verluste eintreten können.

IV. Gasvolumetrie.

Hierunter verstehen wir, im Gegensatz zur Gasanalyse, solche Operationen, bei denen ein Bestandteil eines festen oder flüssigen Körpers durch Entwicklung und Messung eines Gases bestimmt wird. Das betreffende Gas wird in den meisten Fällen von dem der Analyse unterworfenen Körper selbst abgegeben, wie Kohlensäure von Kalkstein, Stickstoff von Ammoniaksalzen, Stickoxyd von Nitraten, Sauerstoff von Superoxyden; doch kommt es vor, daß ein Teil desselben (bei Wasserstoffsuperoxyd usw. die Hälfte) von einem zugesetzten Reagens herstammt, und es kommen auch Fälle vor, wo dies ganz und gar der Fall ist (Wertbestimmung des Zinkstaubs durch den aus Wasser entwickelten Wasserstoff).

Zuweilen wird gar nicht das entwickelte Gas selbst, sondern eine diesem gleiche, von ihm verdrängte Luftmenge gemessen.

An dieser Stelle werden nur einige wenige der für diesen Zweck vorgeschlagenen Apparate und Verfahren beschrieben, nämlich solche, welche sich für eine Reihe verschiedener Zwecke und in sehr vielen Laboratorien eingeführt haben. Apparate, die entweder überhaupt nur für einen Spezialzweck konstruiert sind oder nur in ganz bestimmten Industrien angewendet werden, finden ihren Platz in den betreffenden Abschnitten dieses Werkes.

Über die Eichung von gasvolumetrischen Apparaten vgl. S. 55.

Das Azotometer.

Dieses von Knop (Chem. Zentralbl. **1860**, 244; Zeitschr. f. anal. Chem. **9**, 225; 1870; **14**, 247; 1875) erfundene und von anderen, besonders P. Wagner (Zeitschr. f. anal. Chem. **13**, 383; 1874 und **15**, 250; 1876) verbesserte Instrument diente ursprünglich nur zur Bestimmung von Ammoniak durch Behandlung von dessen Salzen mit Natriumhypobromit, wodurch der Stickstoff frei wird, kann aber auch für andere gasvolumetrische Arbeiten benutzt werden, bei denen eine Messung über Wasser vorgenommen werden kann. Hierzu ist es namentlich von A. Baumann und seinen Schülern seit 1890 mehrfach vorgeschlagen worden.

Man verwendet darin die sogenannte Bromlauge. Die Bereitung derselben erfolgt, indem man 100 Natronhydrat in Wasser löst und die Lösung auf 1,25 Liter verdünnt. Die durch Einsetzen in kaltes Wasser gekühlte Lauge wird mit 25 ccm Brom (im Freien abzumessen) versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum

gekühlt. Die Bromlauge wird in gut verschlossener Flasche vor Licht geschützt aufbewahrt.

A (Fig. 43) ist ein zur Aufnahme der Bromlauge dienendes Zersetzungsgefäß, auf dessen Boden das etwa 20 ccm fassende Zylinderchen *a* festgeschmolzen ist. In letzteres kommt die Ammoniaksalzlösung. Das große Glasgefäß *B* dient zur Aufnahme von ca. 4 Liter Wasser,

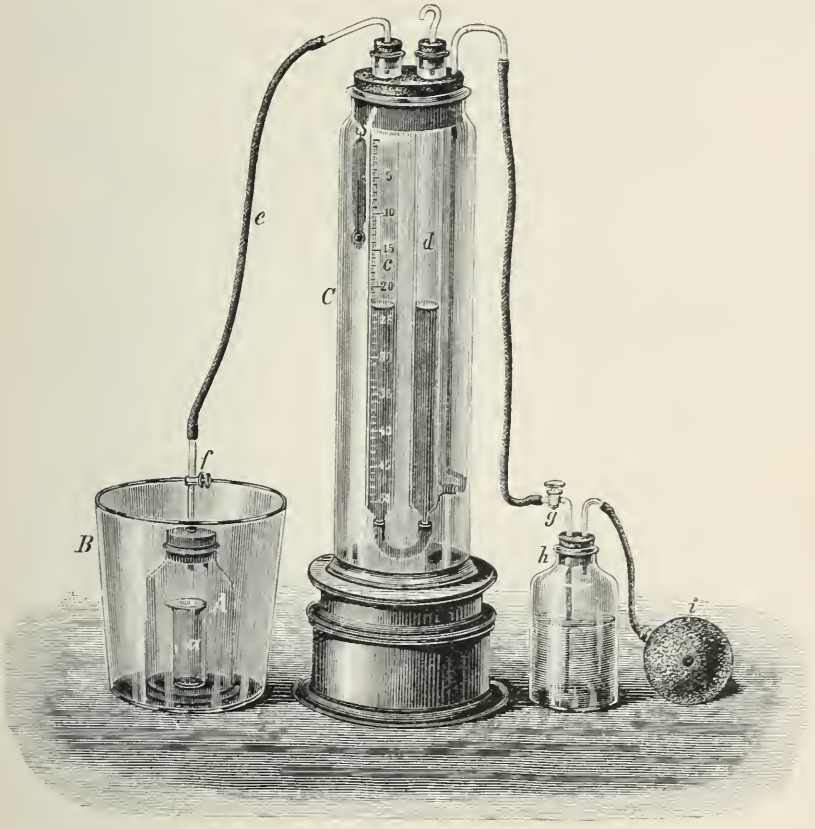


Fig. 43.

welche das Entwicklungsgefäß vor und nach der Zersetzung auf die gleiche Temperatur bringen sollen. Der Hals des Entwicklungsgefäßes ist rauh geschliffen, damit eine Verschiebung des tief einzudrückenden Kautschukstopfens unmöglich wird. *C* ist ein hoher, mit Wasser und etwas Salzsäure (letztere zur Verhütung von Pilzbildung) gefüllter Zylinder, dessen Deckel die kommunizierenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. Die Büretten und das sie speisende Gefäß *h* sind mit Wasser (das man etwas färben kann) gefüllt.

Mit dem Azotometer kann man den Ammoniakstickstoff (nach der Reaktion $2\,NH_3 + 3\,Na\,O\,Br = N_2 + 3\,Na\,Br + 3\,H_2\,O$) sehr exakt bestimmen, vorausgesetzt, daß man genau nach der Vorschrift arbeitet, welche P. Wagner[1]) gibt. Man verfährt nach ihm wie folgt. In das festgeschmolzene Zylinderchen *a* des Gefäßes *A* werden 10 ccm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittels eines Trichters 50 ccm Bromlauge in den weiteren Raum des Zersetzungsgefäßes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingedrückt ist, wird das Gefäß in den mit etwa 4 Liter Wasser gefüllten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelockert, die Büretten *c d* durch Zusammendrücken des Kautschukballons *i* unter gleichzeitigem Öffnen des Glashahnes *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird der (etwas gefettete) Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so daß die im Gefäße *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Kommunikation bleibt. Man wartet etwa 5 Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 5 Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsstand auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwicklungsgefäß mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger, durch die Bromnatronlauge bewirkter Kohlendioxydabsorption aus der eingeschlossenen Luft) die Temperatur des umgebenden kalten Wassers angenommen.

Man läßt nun durch Öffnen des Glashahnes *g* etwa 30—40 ccm Flüssigkeit abfließen, nimmt das Entwicklungsgefäß aus dem Wasser, neigt es, so daß von dem Inhalte des Zylinderchens *a* ein kleiner Teil ausfließt, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert und wiederholt dies, bis der größte Teil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schließt man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäß heftig, öffnet *f*, um den freigewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schließt wieder und schüttelt nochmals, bis beim Öffnen des Glashahnes der Wasserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend), und stellt das Entwicklungsgefäß wieder in das Kühlwasser. Nach etwa 15—20 Minuten hat das Entwicklungsgefäß mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Zylinder *C* befindlichen Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist, wird das entwickelte Stickstoffvolumen, die Temperatur des im Zylinder *C* enthaltenen Wassers sowie der Barometerstand notiert.

In der 5. Auflage dieses Werkes (Bd. I, S. 148 und 149) sind die Tabellen wiedergegeben, welche Dietrich zur Umwandlung der beobachteten Volumen auf Gewichte von Stickstoff berechnet hat,

[1]) Lehrbuch der Düngerfabrikation. Braunschweig 1877, S. 161.

unter Berücksichtigung der faktisch eintretenden Unvollständigkeit der Reaktion (die vielleicht nach Raschig, (Chem.-Ztg. **31**, 926; 1907), durch Bildung von Hydrazin veranlasst wird). Classen (Ausgew. Methoden der anal. Chem. II, 501) weist darauf hin, daß Dietrichs Tabellen unbrauchbar sind, da sie für Stickstoff ein um etwa ½ Proz. zu hohes Litergewicht annehmen. Solche Tabellen sind aber ganz unnötig, nachdem Lunge gezeigt hat (Chem. Ind. **8**, 165; 1885), daß man zur Kompensierung jener Unvollständigkeit der Reaktion einfach die erhaltenen Werte um 2,5 Proz. vergrößern muß, was man in

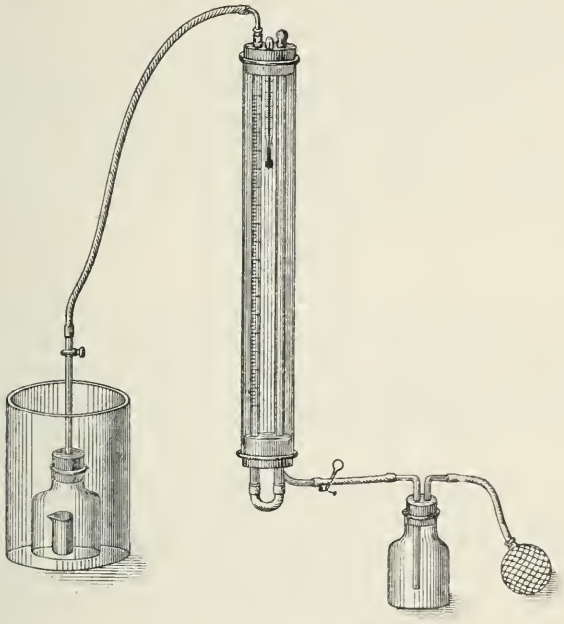


Fig. 44.

der Art tut, daß man für jedes ccm des auf 0°, 760 mm und Trockenheitszustand reduzierten Stickstoffgases je 0,001 281 8 g N = 0,001 558 2 g NH_3 rechnet.

Bei der Untersuchung von Harnstoff, der nach der Gleichung:

$$CO(NH_2)_2 + 3\,NaOBr = 3\,NaBr + CO_2 + N_2 + 2\,H_2O,$$

zersetzt wird, tritt nach Lunge (s. o.) eine Minderentwicklung von Stickstoff um 9 % auf. Jedes auf Normalbedingungen reduzierte ccm Stickstoff entspricht bei Berücksichtigung dieses Umstandes 0,002956 g Harnstoff. Nach Corradi (Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1575) sinkt der Stickstoffverlust bei Zusatz konz. Zuckerlösung auf 3,8—4,5 %.

A. Baumann empfiehlt technischen Laboratorien die in Fig. 44 gezeigte Vereinfachung des Wagnerschen Azotometers, die ohne

weiteres verständlich ist. Das Meßrohr wird hier durch eine gewöhnliche Quetschhahnbürette ersetzt und der mit Kühlmantel umgebene Meßapparat mittels einer Klammer an einem gewöhnlichen Stativ befestigt. Hat man viele Analysen auf einmal zu erledigen, so ist es ratsam, sich gleich zwei oder drei solcher einfachen Azotometer zusammenzustellen. Man kann dann, während bei der einen Analyse der nötige Temperaturausgleich erfolgt, mit dem zweiten und dritten Apparate eine neue Analyse beginnen.

Bei Benutzung des Azotometers ist ein Hauptgewicht auf Gleichhaltung der Temperatur im Entwicklungsgefäß und Meßrohr während der ganzen Dauer des Versuchs zu legen. Nimmt man den Inhalt des Entwicklungsgefäßes nur zu 150 ccm an, so beträgt bei einer Temperaturschwankung von nur 1^0 der Fehler 0,5 ccm, bei 2^0 etwa 1 ccm. Dieser Fehler übt auf das Resultat der Analyse schon einen sehr bedeutenden Einfluß aus, besonders bei Entwicklung geringer Gasmengen, indem z. B. bei Entwicklung von 10 ccm Gas eine Abweichung von 5—10 % der gesamten Gasmenge hervorgerufen wird.

Das Nitrometer.

Diesen Namen hat Lunge[1]) dem von ihm ursprünglich zur Bestimmung der Säuren des Stickstoffs erfundenen Apparate gegeben, durch welchen das von W. Crum[2]) schon lange vorher angegebene, aber wegen der früheren Schwierigkeit seiner Ausführung fast unbeachtet gebliebene Verfahren erst allgemein zugänglich und verbreitet worden ist.

Wird die Lösung eines Nitrats oder Nitrits resp. die freien Säuren mit Quecksilber und Schwefelsäure geschüttelt, so erfolgt eine Reduktion der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zu Stickoxyd, das gemessen wird, und aus dessen Volum das Gewicht der zu analysierenden Substanz zu ermitteln ist. Die Reaktion geht über einen unbeständigen blaugefärbten Körper, dessen Auftreten schon Lunge (s. o.) beobachtet hat, und der von Sabatier (Bull. soc. chem. [8] **17**, 782; 1897), Trautz (Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 601; 1903), Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1303; 1905), Lunge und Berl (ebenda **19**, 807; 1906) genauer studiert worden ist. Besonders auf Grund der Untersuchung von Raschig (s. o.) ist die Nitrometerreaktion folgendermaßen zu formulieren:

---

[1]) Ber. **11**, 434; 1878 und **18**, 1878, 2030; 1885, neue Anwendungen; **21**, 376; 1888; Dingl. pol. J. **231**, 522; 1879. Tafeln; **245**, 171; 1882, Analyse der Dynamite; Chem. Ind. **4**, 346; 1881 und **8**, 161; 1885, neue Anwendungen; **9**, 273; 1886 Sprengstoffanalyse; Handbuch der Sodaindustrie, 3. Aufl., S. 219; 1903; s. a. die nicht immer zutreffenden Ausführungen von Newfield und Marx (Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 877; 1906. Chem. News **94**, 306; 1906; Zeitschr. f. Schieß- und Sprengstoffwesen **2**, 131; 1907.

[2]) Phil. Mag. (3) **30**, 426; 1847.

$$2\,HNO_3 + 2\,Hg_2 + 4\,H_2SO_4 = 2\,Hg_2SO_4 + 4\,H_2O + 2\,SO_5NH$$

(Nitrosylschwefelsäure).

$$2\,SO_5NH + Hg_2 + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2\,SO_5NH_2$$

(Nitrosisulfonsäure von Raschig, Sulfonitronsäure von Lunge und Berl, blau gefärbt.)

$$2\,SO_5NH_2 = 2\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Bei diesem Verfahren tritt das Quecksilber, das als Sperrflüssigkeit dient, selbst in die Reaktion ein. Es hat sich aber gezeigt, daß das Nitrometer auch für eine Menge von anderen Zwecken sehr gut dienlich ist, bei denen das betreffende Gas ohne Mitwirkung des Quecksilbers entwickelt und nur über diesem gemessen wird; für verschiedene Zwecke hat Lunge auch die ursprüngliche Crumsche Reaktion in ein anderes Gefäß verlegt und das dabei entwickelte Stickoxydgas über trockenem Quecksilber zur Messung gebracht. Hieraus und aus sonstigen Umständen hat sich im Laufe der Zeit eine Anzahl von Abänderungen ergeben, über die in dem Literaturverzeichnisse S. 156 die Quellen angegeben sind. Später hat dann Lunge aus dem Nitrometer das „Gasvolumeter" herausgebildet, das weiter unten besonders beschrieben wird.

Das Nitrometer verdankt die Vielseitigkeit seiner Anwendung besonders zwei Umständen: erstens dem, daß es die Messung der meisten, auch der im Wasser erheblich löslichen Gase über Quecksilber, ohne Anwendung der früher dazu stets gebräuchlichen Quecksilberwanne[1]), mittels eines sehr einfachen, leicht zu manipulierenden, das Schütteln gestattenden Apparates und mit einem sehr geringen Vorrate von Quecksilber gestattet; zweitens dem, daß es sich ebenso gut für die Operationen eignet, bei denen ein Gas im reinen Zustande entwickelt und in demselben Zustande gemessen wird, wie für diejenigen, bei denen das Gas in einem Nebengefäße entwickelt und die dabei verdrängte Luft gemessen wird. Es läßt sich ferner zu jeder Art der eigentlichen Gasanalyse verwenden, wie auch zu solchen Verfahren, bei denen ein aus festen oder flüssigen Körpern ausgetriebenes Gas von anderen zu trennen ist (Kohlensäurebestimmung nach Lunge und Marchlewski usw.).

Böckmann (3. Aufl. 1, 63—64) sagt darüber:

„Ein außerordentlich wertvoller und deshalb in der Technik ganz allgemein verbreiteter Apparat ist Lunges Nitrometer in seinen verschiedenen Modifikationen. Es dürfte kaum einen zweiten technisch-analytischen Apparat geben, der bei gleich angenehmer Handhabung so vielfacher praktischer Anwendungen fähig ist. Zahlreich sind seine in der Literatur bekannt gewordenen Anwendungen; noch zahlreicher jedenfalls die nicht veröffentlichten, welche fast jedes einzelne technische Laboratorium von demselben zu machen weiß."

[1]) Beschreibung einer solchen s. Stock (Ber. **41**, 3834; 1908).

Das Nitrometer, wie es in sehr vielen Laboratorien zur Untersuchung der „Nitrose" der Schwefelsäurefabriken und für viele andere Zwecke im Gebrauche ist, zeigt Fig. 45. *a* ist ein 50 ccm haltendes, unten verjüngtes Rohr, das in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Die Teilung beginnt gleich unter dem Dreiweghahn, welcher das Rohr oben abschließt. Dieser Hahn kann entweder eine senkrechte und eine axiale Bohrung haben, wie bei den Winkler schen oder Bunte schen Gasbüretten, oder aber es ist ein Greiner-Friedrichs scher Patenthahn mit zwei schiefen Bohrungen, wie ihn Fig. 46 in seinen drei Stellungen zeigt. Die letzteren Hähne schließen viel dichter, ind bedeutend leichter zu manipulieren als die ersteren und werden diesen bei den neueren Instrumenten vorgezogen. Über dem Hahn erhebt sich dann noch ein Becher und ein seitliches Ausgangsrohr *d* (bei den Hähnen der ersten Art dient die axiale Bohrung statt eines solchen). In der Stellung *A* kommuniziert der Gasraum mit dem Seitenröhrchen *d*, in der Stellung *B* mit dem Becher, in *C* sind beide gegen den Gasraum hin abgesperrt.

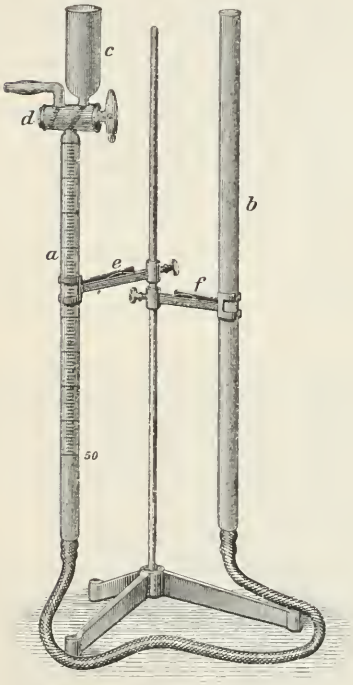


Fig. 45.

Das Gasmeßrohr *a* ist durch einen dickwandigen Gummischlauch mit dem „Niveaurohr" *b* (Fig. 45) verbunden. Letzteres ist ein einfaches zylindrisches, unten zur Anbringung des Gummischlauches verengtes Glasrohr vom gleichen Durchmesser wie das Gasmeßrohr. Beide Röhren sind in Klammern verschiebbar.

Um nun den Apparat — zunächst für die Untersuchung der Nitrose — zu gebrauchen, stellt man *b* so, daß sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht, und gießt bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es unten in *a* einfließt, legt es sich ohne alle Luftblasen an die Wände an. Man schließt dann den Hahn, läßt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfließen (es dürfen keine Quecksilbertröpfchen im Becher verbleiben), stellt *b* tiefer und den Dreiweghahn schief, so daß keine seiner Bohrungen in Tätigkeit tritt.

Nun läßt man aus einer in Hundertstel geteilten 1 ccm-Pipette die Nitrose in den Glasbecher einfließen, wobei man den Nachlauf

der viskosen Flüssigkeit berücksichtigt (bei sehr starken Nitrosen nimmt man nur 0,5 ccm, bei schwächeren 2—5 ccm), senkt das Niveaurohr *b* hinreichend, öffnet den Hahn vorsichtig, so daß die Nitrose eingesaugt wird, aber keine Luft mitkommt, gießt 2—3 ccm ca. 90 proz. reine, von Stickstoffsäuren absolut freie Schwefelsäure in den Becher, saugt diese in das Nitrometer und wiederholt dasselbe mit 1—2 ccm Schwefelsäure. Dann bringt man die Gasentwicklung in Gang, indem man das Rohr *a* aus der Klammer nimmt, mehrmals fast horizontal hält (mit Vorsicht, damit nicht die Säure mit dem Kautschukschlauch in Berührung kommt) und plötzlich aufrichtet, so daß sich Säure und Quecksilber gut mischen. Dann schüttelt man 1—2 Minuten, bis sich kein Gas mehr entwickelt.

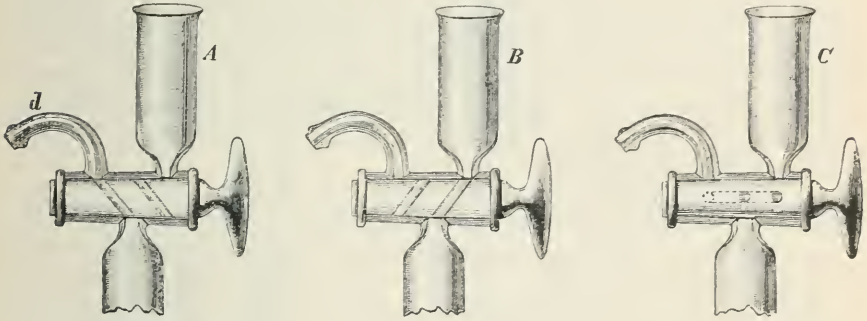


Fig. 46.

Man stellt nun beide Schenkel so, daß das Quecksilber im Niveaurohr *b* um so viel höher als im Meßrohr *a* steht, als nötig ist, um die Säureschicht in *a* zu kompensieren. Man kann etwa 1 mm Quecksilber auf 6½ mm Säure in *a* rechnen. Die genaue Einstellung wird nach erfolgtem Temperaturausgleiche wie folgt vorgenommen. Man gießt ein wenig Säure in den Becher und öffnet vorsichtig den Hahn. War etwas Unterdruck vorhanden (was vorzuziehen ist), so wird die Säure in *a* hineinfließen; natürlich schließt man den Hahn, ehe Luft eindringen kann, und hebt ein wenig Rohr *b*. Im umgekehrten Falle merkt man, daß das Gas die Säure heben will, schließt sofort und stellt das Rohr *b* ein wenig tiefer, ehe man den Versuch von neuem anstellt. Bei einiger Vorsicht wird diese Manipulation stets gelingen. Nun erst liest man das Gasvolumen ab, wie auch das Barometer und ein Thermometer, dessen Gefäß sich etwa in der Mitte der Gassäule dicht neben *a* befindet.

Wenn nun der Versuch beendigt ist, senkt man das Meßrohr *a*, damit beim Öffnen keine Luft eindringt, öffnet den Hahn, drückt durch Heben des Niveaurohres *b* das Gas hinaus und sämtliche Säure in den Becher und stellt nun den Hahn so, daß die Säure aus der axialen Bohrung desselben oder dem Seitenröhrchen *d* (Fig. 46) in ein unter-

gehaltenes Gläschen abfließt; den letzten Rest saugt man durch etwas Fließpapier ab. Sollte sich etwas weißes Mercurosulfat an den Rohrwandungen abgeschieden haben, so bringt man es durch konzentrierte Schwefelsäure in Lösung. Das Nitrometer ist dann für den nächsten Versuch bereit.

Man muß stets untersuchen, ob der Hahn gasdicht schließt, was ohne gelindes Einfetten (mit Vaselin) oft nicht der Fall sein wird. Es darf kein Vaselin in die Bohrung hinein und mit der Säure in Berührung kommen, sonst bildet sich ein Schaum, der sich sehr langsam absetzt.

Man kann nicht gut verlangen, daß ein Glashahn auf längere Zeit gegenüber starkem Über- oder Unterdruck dicht schließt; es genügt aber vollkommen, wenn bei vollständig gefülltem Rohre *a* und niedriggestelltem Rohre *b* nach 2 Stunden keine Luftblase oben in *a* sichtbar wird. Besser als die gewöhnlichen eingeschliffenen Glashähne schließen die Hähne mit Quecksilberringdichtung von Göckel (Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 961, 1238; 1900), angefertigt z. B. von Alt, Eberhard und Jäger, Ilmenau. (Die weiteren Einzelheiten der Berechnung der Stickstoffverbindungen aus dem gefundenen Volumen siehe bei „Schwefelsäure".)

Ganz ähnlich verfährt man bei der Analyse von wasserlöslichen Nitraten oder Nitriten zur Ermittlung des Gesamtstickstoffgehaltes, wie es bei der Analyse des Natronsalpeters genauer beschrieben werden wird. In diesen Fällen, also bei wasserlöslichen festen Substanzen, bringt man die abgewogene Substanz in den Becher, löst sie darin in einer sehr geringen Menge Wasser, saugt die Lösung in das Rohr *a* ein, spült mit konzentrierter Schwefelsäure nach und verfährt dann wie oben.

Die Konzentration der im Nitrometer befindlichen Schwefelsäure muß innerhalb bestimmter Grenzen nach oben und unten gehalten werden. Säuren, die stärker sind als 97 proz. Schwefelsäure, entwickeln beim Schütteln mit Quecksilber schweflige Säure, sind deshalb vom Gebrauch auszuschließen. Die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure steigt mit steigender Konzentration der Säure. Die Löslichkeit in 96 proz. Säure beträgt 3,5 Volumprozent, in 90 proz. 2, in 80 proz. Schwefelsäure 1,1 Volumprozente, d. h. 10 ccm Schwefelsäure von 96 % H_2SO_4 vermögen 0,35 ccm NO in Lösung zu halten usw. (Lunge, Ber. **18**, 1391; 1885; Nernst und Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 219; 1906; Tower, ebenda **50**, 382; 1906). Bei genauen Analysen ist eine Korrektur für die Löslichkeit des Stickoxyds anzubringen, die für schwächere Säuren zu vernachlässigen ist. Die Verwendung von Säuren unter 75 % H_2SO_4 führt zur Bildung von grauem Schlamm, aus Quecksilber und Mercurosulfat bestehend, der eine genaue Bestimmung unmöglich macht.

Zur Analyse von in Wasser unlöslichen, aber in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Nitraten, vor allem der Dynamite und der Nitrocellulosen (für welchen Zweck wohl das Nitrometer heut ganz allgemein angewendet wird), wird die Lösung der Substanz in Schwefelsäure ebenfalls in dem Becherchen über dem Hahne vorgenommen.

Um dabei einen Verlust an etwa entweichenden nitrosen Dämpfen zu vermeiden, bedient man sich statt aller sonst vorgeschlagenen, ganz unnützen Vorrichtungen der einfachen, von Lunge in Chem. Ind. **9**, 274; 1886 angegebenen Vorrichtung, Fig. 47. Man verschließt nämlich den Becher des Nitrometers durch einen Kautschukpfropf, durch den ein oben in einen kleinen Trichter endigendes S-Rohr geht. Die Substanz kommt in den Becher; dann setzt man den Pfropf auf und gießt durch das Trichterchen konzentrierte Schwefelsäure zu, von der natürlich die untere Biegung des S-Rohres erfüllt bleibt. Sollten dann nitrose Dämpfe entstehen, so werden diese durch den Säureverschluß zurückgehalten, und beim Einsaugen der Lösung wird die im S-Rohre enthaltene Säure von selbst nachfließen.

Es kommt gar nicht darauf

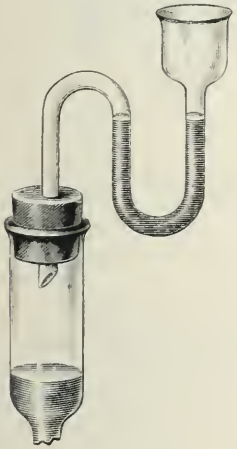


Fig. 47.

Fig. 48.

Fig. 49.

an, ob ein unlösliches Pulver (wie Guhr bei Dynamit) oder etwas ungelöster Salpeter u. dgl. vorhanden ist, da diese doch mit in das Gasrohr eingesaugt werden. Bei nitrierter Baumwolle wartet man aber besser die vollständige Lösung im Becher ab, nimmt aber dann sofort die Analyse vor, da bei zu langem Stehen zu hohe Werte gefunden werden[1]).

Man kann die Analyse der Nitrate und Salpetersäureester (Nitroglycerin, Nitrocellulose) ganz gut in den Fig. 45 gezeigten Instrumenten

[1]) Man berücksichtigte bei der Analyse von Sprengstoffen im Nitrometer den Einfluß von Zusätzen. Paraffin, Campher, Harze und Vaseline bedingen ein zu niedriges; Schwefel und Carbonate ein zu hohes Resultat. (Newfield und Marx, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 877; 1906).

vornehmen, jedoch nicht mit einem sehr hohen Grade von Genauigkeit, da darin höchstens 40 ccm Gas zur Messung kommen können. Durch eine Modifikation, das „Nitrometer für Salpeter", Fig. 48, läßt sich aber auch für diese Zwecke eine von den besten anderweitigen Methoden nicht zu übertreffende Genauigkeit von 0,1 % erreichen. Hier ist, um einen viel größeren Gasraum zu gewinnen, ohne das Instrument unbequem lang zu machen, unter dem Hahne eine fast 100 ccm fassende Kugel angebracht; die Teilung beginnt unter derselben bei 100 ccm und setzt sich bis 150 ccm fort.

Endlich zeigt Fig. 49 eine Form des Nitrometers, die für beide Zwecke dienen kann, nämlich um kleinere (bei Nitrose u. dgl.) oder auch größere Gasmengen mit einem und demselben Instrumente messen zu können, ohne den Apparat zu unhandlich zu machen. Da diese Form nicht so kurz wie die in Fig. 45 und 48 gezeigte gemacht werden kann,

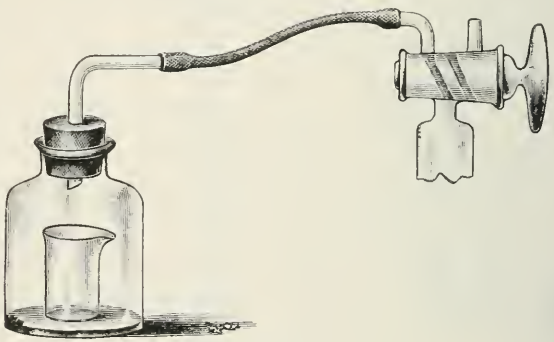


Fig. 50.

so eignet sie sich nicht so gut für zum Schütteln bestimmte Instrumente, wie für solche mit Anhängefläschchen oder für Gasvolumeter (s. u.).

Wenn man die Zersetzung der Salpetrigsäure- und Salpetersäure-Verbindungen mit Quecksilber und Schwefelsäure im Gasmeßrohre selbst durch Schütteln desselben vornimmt, so bleibt natürlich das Gas durch eine Schicht Schwefelsäure vom Quecksilber getrennt. Dies macht einen gewissen Kunstgriff bis zur Einstellung des Niveaus notwendig, um die Säureschicht durch eine entsprechende Quecksilberhöhe zu balancieren (S. 159). Unter gewöhnlichen Umständen macht das, namentlich bei Nitrose, keine Schwierigkeit. Aber bei Zersetzung größerer Mengen bildet sich manchmal viel Schaum; bei unvermeidlicher Verdünnung mit Wasser scheidet sich Quecksilbersulfat aus; bei Dynamit bleibt das Guhrmehl oben schwimmen usw. Alles dies macht die genaue Einstellung und Ablesung mehr oder weniger unsicher und ungenau. In solchen Fällen, also z. B. bei der Analyse von Salpeter und von Sprengstoffen, empfiehlt sich daher die Anwendung eines besonderen Schüttelgefäßes mit eigenem Niveaurohr, wie wir sie beim Gasvolumeter kennen lernen werden. Dann wird das

Gas im Gasmeßrohr immer durch eine blanke Quecksilberkuppe abgesperrt, und die Einstellung und Ablesung kann mit größter Schärfe geschehen.

Dasselbe gilt von allen den Arten der Analyse, bei denen das Nitrometer mit Anhängefläschchen gebraucht wird, wie es Fig. 50 zeigt. Die Analyse gestaltet sich dann ganz wie eine solche im Azotometer. Die zu zersetzende Substanz kommt in den äußeren Raum, das die Zersetzung bewirkende Reagens in das am Boden des Fläschchens angeschmolzen innere Zylinderchen (nicht umgekehrt!). Nach Aufsetzen des Korkes verbindet man mit dem Dreiweghahn. Schon vorher ist durch Heben des Niveaurohres das Quecksilber im Gasmeßrohre bis an den Hahn getrieben worden; es wird aber nochmals durch Lüften des Stopfens dafür gesorgt, daß im Fläschchen kein Überdruck vorhanden ist, und das Niveaurohr wird so gestellt, daß das Quecksilber wieder auf Null steht. Jetzt öffnet man den Hahn nach dem Fläschchen hin und bringt, ohne dieses mit der Hand zu erwärmen, durch Neigen den Inhalt des Zylinderchens zum Ausfließen in den äußeren Raum. Die jetzt eintretende Gasentwicklung wird durch Schütteln, immer ohne Erwärmung durch die Hand usw., befördert; am sichersten wird eine eintretende Erwärmung (z. B. bei der Bromnatron-Methode S. 154) durch vorheriges und nachheriges Einstellen des Fläschchens in Wasser von Zimmertemperatur beseitigt. Sowie das Quecksilber im Meßrohre sinkt, senkt man auch das Niveaurohr, um keinen unnötigen Druck auszuüben; gegen das Ende des Prozesses kann sogar ein starkes Senken des Niveaurohres zur besseren Austreibung des Gases durch die entsprechende Luftverdünnung von Vorteil sein. Zuletzt, immer in der Voraussetzung, daß die Endtemperatur gleich der Anfangstemperatur ist, also das ursprünglich im Fläschchen vorhandene Luftvolum dasselbe geblieben ist, stellt man das Quecksilber in beiden Röhren auf genau gleiche Höhe und liest nun das Gasvolum ab, gleichzeitig auch Thermometer und Barometer, wie S. 159 angegeben.

Bei der Reduktion auf 760 mm Druck übersehe man nicht, daß hier nicht, wie bei den eigentlichen nitrometrischen Arbeiten, das Gas trocken, sondern feucht gemessen wird. Da es stets aus verdünnten Flüssigkeiten entwickelt wird, so kann die Spannung des Wasserdampfes, die man vom Barometerstande in Abzug bringt, gleich derjenigen aus Wasser selbst gesetzt werden.

Die Reduktion des Gasvolums auf Normalzustand erfolgt am schnellsten durch die von Lunge für den Gebrauch des Nitrometers berechneten Tabellen V und VI die diesem Werke beigegeben sind; sonst durch Umkehrung der S. 168 gegebenen Formeln. Für den Gebrauch im Laboratorium empfiehlt sich die Plakatform dieser Tabellen (erschienen bei Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1897).

Von den zahlreichen Anwendungen, welche man von dieser Form des Nitrometers machen kann, ist die zur Titerstellung von Permanganatlösungen schon S. 135 beschrieben worden; viele andere werden in späteren Teilen dieses Werkes vorkommen. Hier sei nur beispiels-

weise erwähnt: die Analyse von Chlorkalk, Braunstein, Ferrieyankalium, Bleisuperoxyd, der salpetrigen Säure (Riegler, Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 665; 1897) durch Wasserstoffsuperoxyd und die des Wasserstoffsuperoxyds selbst; die Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten, die des Stickstoffs in Ammoniaksalzen und im Harnstoff (Ureometer), sowie in Diazoverbindungen; Kontrolle des Titers von Säuren durch Entwicklung von Kohlensäure aus Carbonaten; Wertbestimmung des Zinkstaubs; Untersuchung der Chromate (nach A. Baumann, Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 135, 198, 339, 392; 1891); Titerstellungen von Jodlösungen (oben S. 139) mit verschiedenen daraus sich ergebenden Folgerungen (Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 203, 328, 450; 1891).

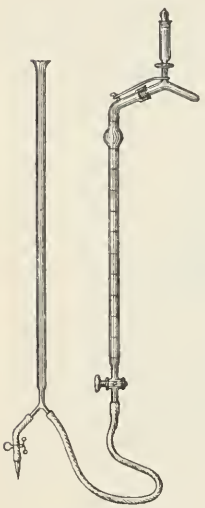


Fig. 51.

Für die Bestimmung von Salpetersäure in Salzsäure kann das Nitrometer verwendet werden, wenn an Stelle der sonst verwendeten Schwefelsäure Salzsäure zur Anwendung kommt (Gottlieb, Chem.-Ztg. **30**, 766; 1906).

Das Nitrometer kann auch als Absorptiometer dienen (Chem. Ind. **8**, 162; 1885) sowie als Reduktionsapparat für Gase auf 0^0 und 760 mm (ebenda S. 163), was freilich durch das Gasvolumeter (s. u.) entbehrlich wird, und zu den meisten gasanalytischen Arbeiten (ebenda S. 169), sowie zur Austreibung und Analyse von in Wasser usw. gelösten Gasen (ebenda S. 170 u. Zeitschr. f. anal. Chem. **25**, 309; 1885).

Zuweilen kommen Körper zur nitrometrischen Analyse, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht vollständig lösen. Es kann dann beim Einsaugen in das Nitrometer die Hahnbohrung sich verstopfen, was manchmal bei der Analyse von schwer löslichen Nitrocellulosen oder Nitrocellulose-Nitroglycerinpulvern geschieht. Für derartige Fälle ist von Lubarsch (Programm des Friedrich-Realgymnasiums in Berlin 1885) eine Modifikation des Lungeschen Nitrometers vorgeschlagen worden. Die Konstruktion des Nitrometers von Lubarsch, wie es nach Kast (Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe, S. 932; 1909) zur Untersuchung von Nitroglycerinpulvern in den deutschen Staatsfabriken Anwendung findet, geht aus Fig. 51 hervor.

Der Apparat besteht aus drei Teilen: der Gasbürette, dem Rezipienten und dem Füllrohr.

Die Gasbürette ist ein oben kuglig erweitertes Nitrometerrohr, dessen offenes oberes Ende in einer Länge von 5 cm unter einem Winkel von 120^0 gebogen ist. Dicht oberhalb der Kugel beginnt die Teilung, die fast bis zum Hahne geführt ist, der das Nitrometerrohr unten verschließt.

In die obere seitlich gerichtete Mündung der Gasbürette ist der Rezipient mit größter Sorgfalt eingeschliffen. Er besteht aus einem

10 cm langen, 12 mm weiten, an einem Ende geschlossenen Glasrohr, welches in der Mitte unter 120° gebogen ist. An der äußeren Seite der Biegungsstelle ist ein Hahntrichter angeschmolzen, der unten durch einen Hahn, oben durch einen Glasstopfen verschließbar ist.

Das Füllrohr, das durch einen dickwandigen Gummischlauch mit der Gasbürette verbunden ist, besitzt am unteren Ende einen durch Gummischlauch und Quetschhahn verschließbaren Ansatz zum Ablassen des Quecksilbers.

Gasbürette und Rezipient müssen vor jedem Versuche gut getrocknet und Schliff und Glashahn mit konzentrierter Schwefelsäure geschmiert werden.

Die in einem enghalsigen Wägefläschchen abgewogene, feingepulverte Probe wird in das geschlossene Rohr des Rezipienten eingebracht, dieser bei geöffnetem Trichterhahn auf die Gasbürette aufgesetzt, in der vorher das Quecksilber auf Teilstrich 0 eingestellt worden war. Der Trichterhahn wird nun geschlossen und in den Hahntrichter die zur Lösung notwendige Menge Schwefelsäure eingefüllt. Man öffnet den unteren Hahn der Gasbürette, erzeugt durch Ablassen von Quecksilber aus dem Füllrohr etwas Minderdruck und saugt nun unter Vermeidung von Lufteintritt die Schwefelsäure aus dem Hahntrichter in den Rezipienten ein. Der Hahn des Hahntrichters wird nun geschlossen und der Glasstöpsel aufgesetzt.

Hat sich das Pulver im Rezipienten gelöst, was durch vorsichtiges Erwärmen beschleunigt werden kann, dann wird der Rezipient um 180° gedreht und durch ein Gummiband, das in einen Glashaken an der Gasbürette eingreift, in seiner Lage fixiert. Zuerst wird vorsichtig geschüttelt und in dem Maße, als Stickoxyd sich entwickelt, das Quecksilber aus dem Füllrohr abgelassen, so daß in den Rohren keine wesentliche Niveaudifferenz entsteht. Nach beendeter Entwicklung wird 15 Minuten gewartet, das Stickoxydvolum abgelesen, indem man zum Einstellen des Niveaus bei nebeneinandergestelltem Füllrohr und Gasbürette das Quecksilber im Füllrohr um den siebenten Teil der Länge der Schwefelsäuresäule (in der Bürette) höher stellt als das Quecksilberniveau in der Gasbürette.

Für die Berechnung muß das Volumen des Rezipienten bis zur Nullmarke der Gasbürette, die Versuchstemperatur und der Barometerstand bekannt sein. Man muß berücksichtigen, daß der im Rezipienten vor dem Versuche vorhandene Luftsauerstoff an das Quecksilber übertragen wurde, demnach verschwunden ist; man multipliziert deshalb die Anzahl der Kubikzentimeter des Rezipientenvolumens (sie sind auf der Gasbürette vermerkt) mit 0,209 und addiert das Produkt zur Anzahl der abgelesenen ccm Stickoxyd. Für die Absorption des Stickoxyds in konzentrierter Schwefelsäure werden pro ccm Schwefelsäure 0,035 ccm hinzugefügt und das Resultat wie bei der Nitrometerbestimmung nach Lunge (S. 163) ermittelt.

Lunge (Chem. Ind. **9**, 273; 1886) weist auf eine Fehlerquelle hin, die bei der Verwendung des Lubarschschen Nitrometers

resultiert, wenn die zu untersuchende Substanz Carbonate und andere kohlensäurebildende Substanzen enthält.

Über weitere Modifikationen des Lunge schen Nitrometers vgl. Hempel (Zeitschr. f. anal. Chem. **20**, 82: 1881), Horn (Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 200, 358; 1892), Pitman (Du Pont), (Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 983; 1900; Chem. Zentralbl. **1901**, I, 274).

Das Gasvolumeter[1]).

Diesen Namen hat Lunge einem Apparate gegeben, durch den es zum erstenmale möglich gemacht wurde, die bei gasvolumetrischen Arbeiten unvermeidliche Reduktion eines Gasvolums auf beliebige Normalien, gewöhnlich also auf 0° und 760 mm Druck, sei es im trocknen oder im feuchten Zustande, ohne Beobachtung von Thermometer und Barometer und ohne alle Rechenoperationen oder Tabellen durch eine in weniger als einer Minute auszuführende mechanische Manipulation zu bewirken, und zwar nicht nur, wie dies schon früher geschehen war, für relative Messungen, d. h. zur Vergleichung verschiedener Gasvolume bei der Gasanalyse mit einem anfänglichen Volum, sondern für absolute Messungen, wie sie bei den gasvolumetrischen Bestimmungen für Analyse fester und flüssiger Substanzen erforderlich sind.

Die dabei zugrunde liegende Idee ist folgende: Wenn man in einem „Reduktionsrohre" mittels eines „Niveaurohres" ein bekanntes Luftvolum unter solchen Druck versetzt, daß es dasselbe Volum einnimmt, welches es bei 0° und 760 mm Barometerstand einnehmen würde, und wenn man genau denselben Druck auf ein anderes, unbekanntes Gasvolum ausübt, so wird auch das letztere den Raum einnehmen, welcher einer Temperatur von 0° und dem Drucke 760 mm entspricht. Dies wird erreicht, wenn erstens das Niveaurohr so hoch steht, daß das bekannte Volum im „Reduktionsrohr" auf die Normalien reduziert wird, wenn zweitens durch Anwendung eines T-Rohres derselbe Druck auch auf das Gasmeßrohr wirkt, und drittens das Niveau des Quecksilbers in diesem genau ebenso hoch wie im „Reduktionsrohre" steht.

Der Apparat setzt sich folgendermaßen zusammen. Mittels eines Dreischenkelrohres (Fig. 52) und genügend langer und dicker Kautschukschläuche sind drei Röhren miteinander verbunden, welche in Klammern eines Stativs senkrecht auf- und niederzuschieben sind. Das eine Rohr, *A*, ist das Gasmeßrohr; dieses kann ein Nitrometer beliebiger Form, eine Bunte sche Bürette oder ein sonstiger Gasmeßapparat sein. Das zweite Rohr, *B*, das sogen. Reduktionsrohr, ist ein oben erweitertes Rohr, welches bis zu dem ersten Teilstriche unterhalb der Erweiterung 100 ccm faßt und darunter im zylindrischen Teile noch 30—40 ccm in $^1/_{10}$ ccm geteilt enthält. Dieses Instrument wird ein für allemal eingestellt, indem man an dem Beobachtungstage Thermometer und Barometer beobachtet, daraus das Volumen ableitet, welches

[1]) Lunge, Ber. **23**, 440; 1890 und **25**, 3157; 1892; Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 139; 1890, **4**, 197, 410; 1891 und **5**, 677; 1892.

100 ccm trockner Luft unter den obwaltenden Bedingungen einnehmen würden, das Quecksilber auf diesen Teilstrich einstellt und den oberen Hahn schließt. Wenn dieser Hahn luftdicht schließt, so hat man ein für allemal die Reduktion auf 0^0 und 760 mm besorgt. Ganz besonders empfiehlt sich hier die Anwendung von Hähnen mit Quecksilberringdichtung (Seite 160), welche von Lunge der in der 5. Auflage dieses Werkes, Bd. I, S. 159, gezeichneten und

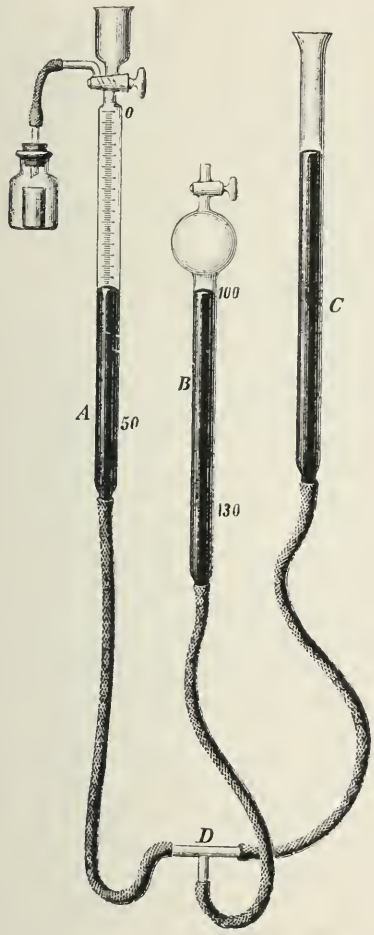


Fig. 52.

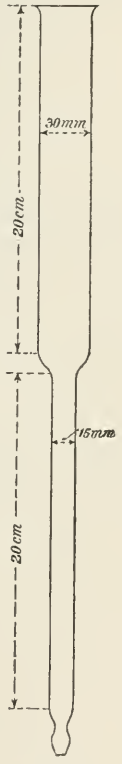


Fig. 53.

beschriebenen Konstruktion seines „Becherhahnes" vorgezogen werden. Man kann auch statt dessen das Rohr oben mit einer Kapillare versehen und diese nach erfolgter Einstellung abschmelzen.

Dem Niveaurohre, *C*, wird neuerdings die aus Fig. 53 ersichtliche Form gegeben, bei der viel Quecksilber gespart wird.

Sollen in dem Gasmeßrohr feuchte Gase gemessen werden, so bringt man in das Reduktionsrohr ein kleines Tröpfchen Wasser; für

trockene Gase, z. B. das im eigentlichen Nitrometer über Schwefelsäure entwickelte Stickoxyd, muß man umgekehrt ein Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure in das Reduktionsrohr bringen, nie aber so viel, daß die Flüssigkeit über die Quecksilberkuppe hinausreicht. Die Gase müssen stets entweder ganz feucht oder ganz trocken gemessen werden. Selbstverständlich wird im ersteren, aber nicht im zweiten Falle die Tension des Wasserdampfes = f von dem Barometerstand *B* abgezogen.

Um das Reduktionsrohr einzustellen, beobachtet man die Temperatur an einem daneben hängenden Thermometer wie auch den Barometerstand und berechnet nach der Formel

$$V_1 = \frac{V_0\,(273 + t)\,.\,760}{273\,.\,B} \quad \text{(für trockene Gase)},$$

$$V_1 = \frac{V_0\,(273 + t)\,.\,760}{273\,(B - f)} \quad \text{(für feuchte Gase)}$$

(oder aus den Tabellen V—VII im Anhang), welchen Raum 100 ccm von 0° und 760 mm Druck bei der heutigen Temperatur t und dem heutigen Drucke B einnehmen werden, und zwar je nach Wunsch, ob trocken oder feucht. (f bedeutet die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t.) Nun stellt man, während der Hahn des Reduktionsrohres offen steht, das Niveaurohr auf die wie oben berechnete Größe ein, die natürlich stets über 100 betragen wird. Jetzt schließt man den Hahn, und das Instrument ist fertig zum Gebrauch.

Je nachdem man öfter trockene Gase (z. B. bei der Analyse von Nitrose, von Nitraten, von Sprengstoffen) oder feuchte Gase zu messen hat, wird man das Reduktionsrohr auf trocken oder auf feucht einstellen. Man kann es jedoch leicht auch für den Fall anwenden, wo feuchte Gase mit einem auf trocken eingestellten Reduktionsrohr gemessen werden sollen und umgekehrt.

Will man z. B. trockene Gase mit einem feuchten Reduktionsrohre messen, so beobachtet man die Temperatur, entnimmt die dieser entsprechende Wasserdampftension f in Millimetern den bekannten Tabellen (z. B. hier Tab. VII i. Anh.) und stellt nun das Quecksilber m Gasmeßrohre um f mm höher als in dem gleichzeitig auf 100 ccm eingestellten Reduktionsrohre. Dies ist besonders einfach, wenn die Gasmeßröhren so angefertigt werden, daß jeder ccm fast genau 10 mm Höhe im Rohre einnimmt, weil man dann gar keinen Maßstab anzulegen braucht. Will man umgekehrt ein trockenes Reduktionsrohr für feuchte Gase benutzen, so muß man das Quecksilber im Meßrohre um f mm tiefer als im Reduktionsrohre einstellen, wo es immer auf 100 ccm gestellt wird. Oder aber man kann wie folgt verfahren.

Um trockene Gase mit einem feuchten Reduktionsrohre zu vergleichen, wird das Gas im Gasmessungsrohre durch Einsaugen eines Tröpfchens Wasser angefeuchtet. Dies geschieht natürlich am besten durch Einsaugen des Wassers, ehe das Gas hineingelassen wird, kann

aber bei einigermaßen geschickter Manipulation auch später geschehen. Für den umgekehrten Fall bedient man sich eines Tröpfchens konzentrierter Schwefelsäure. In beiden Fällen soll nicht so viel Flüssigkeit in das Rohr kommen, daß sie über den Quecksilbermeniskus hervorragt.

Die Vorschläge von L u n g e [1]) und R e y [2]) zur Herstellung von fertig gefüllten und versendbaren Reduktionsröhren können hier übergangen werden, da es sich gezeigt hat, daß die Zusammenstellung des Instrumentes damit größeren Schwierigkeiten begegnet.

Alle drei Röhren *A*, *B*, *C* (Fig. 52) sind durch sehr dicken Gummischlauch (13,5 mm äußere, 4,5 mm Lichtweite) mit dem Dreischenkelrohre *D* verbunden. Solch dicker Schlauch hält den Quecksilberdruck ohne Aufblasen und ohne Drahtschlingen an den Glasröhren aus, wenigstens wenn deren Mündungen ein wenig verdickt sind; er läßt sich leicht über Röhren von 10 mm und mehr Durchmesser ziehen. Alle drei Röhren werden in starken Klammern gehalten, so daß sie sich mit Reibung auf- und abschieben lassen, aber nicht von selbst herabsinken. Wenn man will, kann man *A* und *B* (dessen oberes Gefäß dann zylindrisch sein muß, wie in *B*, Fig. 56, S. 172) mit Wassermänteln versehen und muß dann entsprechend größere Klammern nehmen; doch ist dies für technische Analysen durchaus nicht nötig, da beide dicht nebeneinanderstehenden Röhren nur bei groben Verstößen ungleiche Temperaturen haben werden, und die ziemlich große Quecksilbermasse sehr zum schnellen Ausgleich aller Temperaturunterschiede beiträgt.

Gesetzt nun, es sei eine beliebige gasanalytische oder gasvolumetrische Operation in *A* ausgeübt worden, so geschieht die Ablesung des Gasvolumens nicht, wie gewöhnlich, nach Gleichstellung der Niveaus von *A* und *C*. Nur dann, wenn man mit Anhängefläschchen gearbeitet hat, wie bei der Bromnatronmethode (S. 153), den Methoden mit Wasserstoffsuperoxyd, den Kohlensäurebestimmungen u. dgl., muß man zunächst die Niveaus in *A* und *C* gleichstellen, um das Gas in *A* auf den herrschenden Atmosphärendruck zu bringen, worauf man den Hahn von *A* schließt, ohne das Gasvolum erst abzulesen. Wird das Gas in *A* selbst entwickelt, oder dorthin von anderwärts übergeführt, so fällt dies natürlich fort. Die wirkliche Ablesung in *A* geschieht erst, nachdem man die drei Röhren so gestellt hat, daß die Niveaus des Quecksilbers in *A* und *B* auf gleicher Höhe stehen, und das von *B* zugleich am Punkte 100 steht. Alsdann stehen die Gase in beiden Röhren *A* und *B* unter solchem Druck, daß die Ablesung des Volums anzeigt, wieviel Raum sie im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm einnehmen würden. Für *B* ist ja diese Bedingung ein für allemal hergestellt, und in *A* besteht sie jetzt auch, da die Temperatur und der (durch *C* verursachte) Druck gleich dem in *B* sind.

Die verlangte Art der Einstellung ist am leichtesten und äußerst schnell in folgender Art zu bewirken. Das Rohr *A* wird in seiner

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 228; 1890.
[2]) Ebenda S. 229.

Klammer festgestellt, B und C aber gehoben, und zwar C um so viel mehr, daß in B das Quecksilber auf den Punkt 100 steigt. Nun schiebt man B und C gleichzeitig in ihren Klammern in der Art herunter, daß ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, bis das Quecksilberniveau in B, also der Strich 100, im Niveau des Quecksilbers von A steht. Meist wird dies nicht ganz gleichmäßig geschehen, aber durch eine neue kleine Verschiebung von B sofort vollständig erreicht werden. Diese Doppeleinstellung verlangt nur einige Sekunden mehr Zeit als die gewöhnliche Einstellung des Druckrohres auf die Gasbürette allein. Daß man die Gleichstellung der Niveaus von A und B genau in derselben Art wie in allen ähnlichen Fällen durch Visieren nach einer Mauerkante, einem Fensterrahmen, einem besonderen Visierlineal mit Libelle[1]) oder sonstwie erleichtern kann, ist selbstverständlich.

Die hier beschriebene gleichzeitige Verschiebung zweier mit Quecksilber gefüllten Röhren fällt etwas schwer, wenn man gut spannende Federklammern anwendet. Zudem versagen diese mit der Zeit (manchmal ziemlich früh). Dieser Übelstand wird aber vollkommen gehoben, wenn man eine Doppel-Schraubklammer oder Gabelklammer anwendet, wie sie in Fig. 54 und 55 gezeigt ist.

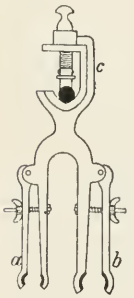


Fig. 54.

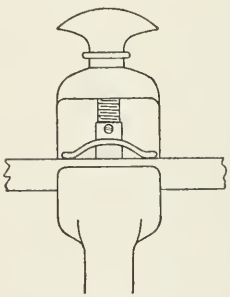


Fig. 55.

An einer gußeisernen Gabel sitzen vorn zwei korkgefütterte Klammern, eine kleinere a für das (unterhalb des 100-Punktes einzuspannende) Reduktionsrohr und eine größere b für das Niveaurohr. Die Gabel wird durch einen gewöhnlichen oder durch eine Feder noch verstärkten Muff c (in Fig. 55 in größerem Maßstabe gezeichnet) an dem Stativ festgehalten[2]). Durch diese Gabelklammer wird nun das Reduktionsrohr mit dem Niveaurohr zu einem gemeinsam beweglichen Systeme vereinigt. Man bringt nach Beendigung der gasanalytischen Operation das System in das ungefähre Niveau des Quecksilbers im Gasmeßrohre, stellt das Niveaurohr in seiner Klammer b so, daß das Quecksilber im Reduktionsrohr genau auf 100 kommt, und verschiebt dann die Gabelklammer mit beiden Rohren zusammen durch den Muff c, bis die Niveaus im Reduktionsrohr und im Gasmeßrohr aufeinander einstehen. Alles das braucht nur wenige Sekunden und ist weitaus leichter als bei dem früheren Systeme getrennt beweglicher Federklammern.

[1]) Ein solches hat Lunge in Ber. **24**, 3948; 1891, beschrieben.
[2]) Solche Doppelklammern liefert u. a. A. C. Desaga in Heidelberg.

In solchen Fällen, wo in das Gasmeßrohr außer dem Quecksilber noch eine andere Flüssigkeit hineinkommt, muß auch deren Druck in Berücksichtigung gezogen werden. So bringt man beispielsweise bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas an dem Reduktionsrohr unterhalb des Teilstriches 100 eine besondere Marke an, welche einem Zehntel der Höhe der im Gasmeßrohr befindlichen Kalilauge entspricht, deren spez. Gew. = 1,36, also $^1/_{10}$ von dem des Quecksilbers, genommen wird. Wenn man nun vor der Ablesung so einstellt, daß das Quecksilber im Reduktionsrohr auf 100, im Gasmeßrohr aber auf einer Höhe mit der darunter befindlichen Marke steht, so hat man die Höhe der Laugenschicht kompensiert.

Es ist nun ohne weiteres klar, daß bei Anwendung des Gasvolumeters alle Thermometer- und Barometerbeobachtungen sowie alle Reduktionsrechnungen und besondere Tabellen vollkommen wegfallen; das Gasvolumen wird gleich im auf Normalien reduzierten Zustande abgelesen. Nur muß man, wie S. 168 bemerkt, je nach der Art der analytischen Operation das Reduktionsrohr auf trockenes oder feuchtes Gas einrichten.

Das Gasmeßrohr kann jede beliebige der S. 162 beschriebenen Formen des Nitrometers haben. Es ist aber aus leicht begreiflichen Gründen hier nicht so leicht und einfach, die durch Schütteln mit Quecksilber und Schwefelsäure im Rohr selbst auszuführenden Methoden durchzuführen; namentlich kann beim Schütteln doch einmal Gas in das Reduktionsrohr dringen. Man verwendet deshalb das Gasvolumeter erstens für alle mit „Anhängefläschchen" (S. 163) vorzunehmenden Operationen und zweitens für die eigentlichen nitrometrischen Analysen unter Hinzunahme eines besonderen, nicht graduierten Reaktions- oder Schüttelgefäßes, in dem das Gas entbunden und dann in das Gasvolumeterrohr zum Messen übergeführt wird.

Fig. 56 zeigt den Apparat in dieser Zusammenstellung. *A*, *B* und *C* haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 52, S. 167. *E* ist das für Nitrose etwa 100 ccm, für Salpeter, Dynamit, Nitrocellulose usw. etwa 200 ccm fassende Reaktionsgefäß, dessen Hahn und Becher genau wie beim Nitrometer gestaltet sind; *F* ist das dazu gehörige Niveaurohr. Das Gefäß *E* ruht am besten in einem Ringe; zweckmäßig ist eine Form des Schüttelgefäßes, welche in der Mitte eine wulstartige Verstärkung trägt, wodurch ein Durchgleiten des schweren Gefäßes durch den Ring bzw. Klammern vermieden ist. *F* gleitet in einer Federklammer. Natürlich kann man statt *E* auch die Hempel sche oder eine sonstige Vorrichtung benutzen.

Vor Beginn der Operation hebt man *F* so weit, daß das Quecksilber an das Ende des Ansatzröhrchens *a* tritt, und verschließt dies durch eine angeschliffene oder Kautschukkappe *b*, um beim späteren Schütteln das Quecksilber darin zurückzuhalten. Dann führt man wie sonst die Nitrose oder andere Substanz durch den Becher *c* ein, beendigt die Reaktion durch Schütteln und läßt bis zur Ausgleichung der Temperatur stehen. Hierauf bringt man *E* und *A* in gleiche Höhe,

wie es die Figur zeigt; in A hat man inzwischen ebenfalls das Quecksilber so hoch gedrängt, daß es bis zum Ende eines auf das Ansatzröhrchen aufgestülpten Kautschukröhrchens d gekommen ist. In dieses Röhrchen führt man nach Abnahme des Käppchens b das Röhrchen a so weit ein, daß Glas mit Glas zusammenstößt. Nun hebt man F und

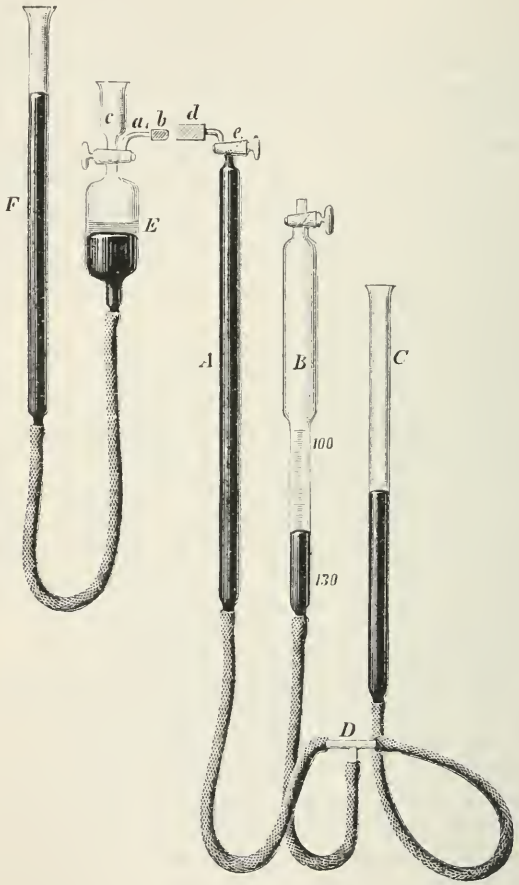


Fig. 56.

senkt C (wie in der Figur) und öffnet erst den einen, dann den zweiten Hahn, den letzteren aber vorsichtig. Zuerst tritt natürlich das Gas aus E nach A über, dann folgt die Säure. In dem Augenblick, wo die Säure das Verbindungsröhrchen e erfüllt hat, schließt man den Hahn und stellt nun, wie oben beschrieben, die Niveaus in A und B gleich hoch und B zugleich auf den Teilstrich 100. Dieses Verfahren gewährt nicht nur den Vorteil, daß man im Gasvolumeter nur auf Queck-

silberdruck zu achten hat, sondern beschränkt auch die unvermeidliche Verunreinigung auf das Reaktionsgefäß *E*, welches leicht für sich zu reinigen ist. — Es ist darauf zu achten, daß die Lichtweiten der Ansatzröhrchen *a* und *d* an den Enden nicht erweitert, sondern eher ein wenig verengert seien, damit nicht beim Verbinden der Röhren Luftbläschen zurückbleiben. Der Hahn von *A* kann hier, wie in der Figur, ein solcher mit einfacher Bohrung sein, ohne Becher, und dasselbe gilt ja vom Gebrauche des Instrumentes mit Anhängefläschchen oder von dem als Gasbürette in Verbindung mit beliebigen Absorptionsapparaten. Ferner kann *A* 50 ccm als gerades Rohr oder 100 ccm ebenso, oder 100 bis 140 ccm als Kugelrohr enthalten usw., je nach dem speziellen Gebrauche des Apparates. Am empfehlenswertesten für allgemeine Zwecke ist die in Fig. 49, S. 161 gezeigte Form des für alle Zwecke dienlichen Rohres mit mittlerer Kugel und genauer Einteilung oberhalb und unterhalb derselben.

Bei der Anwendung eines solchen besonderen Reaktionsgefäßes ist man der Unannehmlichkeit von Schaum, Schlamm, Kompensation für Säureschicht u. dgl. überhoben, das Gasmeßrohr bleibt immer rein, und man kann mit einem und demselben Gasvolumeter in derselben Zeit die doppelte, dreifache oder noch mehrfache Zahl von Bestimmungen wie mit dem gewöhnlichen Nitrometer ausführen, wenn man nur entsprechend viele „Reaktionsgefäße" besitzt, deren Inhalt man nach dem Schütteln zur späteren Messung im Gasvolumeter erkalten läßt, während man sofort eine neue Zersetzung in einem neuen Reaktionsgefäße vornimmt. Für die Analyse von Sprengstoffen wird wie in Fig. 47, S. 161 der Trichter des Reaktionsgefäßes mit dem beschriebenen Schwefelsäureabschluß (Schwanenhalsrohr, mit Schwefelsäure gefüllt) versehen.

Eine Abänderung des Lunge schen Gasvolumeters, bei dem alle Verbindungen aus Glas gefertigt sind, beschreibt Gruskiewicz (Zeitschr. f. anal. Chem. **43**, 85; 1904).

Außerordentlich bequem für die Handhabung des Gasvolumeters ist das von Lunge in Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 678; 1892 beschriebene mechanische Stativ, welches S. 177 f. in seinem Gebrauche als „Universalgasvolumeter" gezeigt ist, wie es besonders für die Kohlensäure- und Kohlenstoffbestimmung nach Lunge und Marchlewski, aber auch für jede andere Anwendung des Nitrometers gebraucht werden kann.

Beiläufig erwähnt seien hier die von Lunge für die Stickstoffbestimmung in organischen Elementaranalysen (Ber. **23**, 446; 1890) und von Lunge und Neuberg für Dampfdichtebestimmung (ebenda **24**, 729; 1891) ausgeführten besonderen Formen von Gasvolumetern.

Wird das Gasvolumeter nur für eine bestimmte täglich sich wiederholende Untersuchung gebraucht, so kann man auf dem Meßrohr statt der Einteilung in ccm oder neben derselben gleich Gewichtsmengen in mg, oder aber die bei Anwendung einer bestimmten Sub-

stanzmenge erhaltenen Prozente anbringen lassen. Am besten vereinigt man beides. Bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas würde man, da 1 ccm Stickstoff im Normalzustande 1,2505 mg wiegt, Intervalle (Grade) von 0,80 ccm, in $^1/_{10}$ geteilt, anbringen, von denen jedes = 1 mg N ist, und würde nach Beendigung einer Verbrennung und Abkühlung des Rohres sofort das richtige Gewicht des entwickelten Stickstoffes ablesen. Für die azotometrische Bestimmung des Ammoniakstickstoffes (mit Bromnatron) könnte man entweder dieselbe Einteilung annehmen oder, da 1 ccm N im Normalzustande 1,520 mg NH_3 entspricht, Grade von 0,658 ccm = 1 mg NH_3 anbringen lassen. Verwendet man also z. B. 0,200 g Ammoniaksalz, so zeigt jeder Grad im ersteren Falle 0,5 % N, im zweiten Falle 0,5 % NH_3 direkt an.

Für Bestimmung von Calciumcarbonat in Knochenkohle, Mergel u. dgl., also als Calcimeter, entspricht jedes ccm CO_2 im Normalzustande 1,9766 mg CO_2 oder 4,4963 mg $CaCO_3$. Soll also z. B. ein Calcimeter für jeden Teilstrich 1 mg $CaCO_3$ anzeigen, so wird man diese in Zwischenräumen = 0,222 ccm setzen müssen. Verwendet man dann jedesmal 0,5 g Substanz zur Analyse, so zeigt jeder Teilstrich 0,2 % $CaCO_3$. (Auf die Absorption der CO_2 in der Entwicklungsflüssigkeit muß natürlich Rücksicht genommen werden, wenn diese nicht durch die Art des Entwicklungsapparates ausgeschlossen ist).

Eine solche spezielle Einteilung des Gasmeßrohres ist jedoch ganz unnötig, wenn man die in der folgenden Tabelle angeführten Gewichtsmengen zur Analyse verwendet, wo dann ein wie gewöhnlich in $^1/_{10}$ ccm eingeteiltes Rohr verwendet wird.

Die folgende Tabelle führt eine Anzahl von Substanzen auf, welche jetzt häufig nach gasvolumetrischen Methoden behandelt werden. Die dritte Spalte erklärt die analytische Methode; die vierte gibt das dabei entwickelte Gas an; die fünfte zeigt an, welche Gewichtsmenge der „wirksamen Substanz" (Sp. 2), ausgedrückt in mg, je 1 ccm des entwickelten, auf 0° und 760 ccm reduzierten Gases entspricht. Wenn man zur Analyse das Hundertfache der in Spalte 5 angezeigten Menge von Substanz verwendet, so gibt je 1 ccm des entwickelten Gases die Gewichtsprozente der wirksamen Substanz direkt an. In manchen Fällen wird und muß man das Zweifache, Zehnfache u. dgl. verwenden, wo dann jedes ccm nur 0,5 bzw. 0,1 % usw. anzeigt.

Beim Gebrauch als Azotometer muß man unter Berücksichtigung des Umstandes, daß zu den bei der Reaktion mit Bromnatron erhaltenen Kubikzentimetern Gas 2,5 Prozente dieses Volumens wegen der Unvollständigkeit der Zersetzung noch hinzuzuzählen sind (S. 155), und daß bei der azotometrischen Analyse folglich 1 ccm N im Normalzustande in Wirklichkeit 1,282 mg Ammoniakstickstoff oder 1,558 mg Ammoniak entspricht, zur Analyse 0,1282 bzw. 0,1558 g Ammoniaksalz verwenden, wenn 1 ccm Gas immer 1 % N bzw. NH_3 anzeigen soll.

Die in Tabelle S. 175 angegebenen Zahlen sind auf Grund der beobachteten und nicht der aus den Molekulargewichten be-

rechneten Dichten ermittelt. Die entsprechenden Daten sind aus Landolt-Börnstein-Meyerhoffer: „Physikalisch-chemische Tabellen", 3. Aufl. 1905, entnommen. (Siehe auch Lunge und Berl, Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie, 4. Aufl., S. 17 u. 18.)

Tabelle VIII

zur Berechnung der im Gasvolumeter erhaltenen Gasmengen auf wirksame Substanz.

1	2	3	4	5
Bezeichnung der analysierten Substanz	Wirksamer Bestandteil	Analysen-Methode	Entwickeltes Gas	1 ccm Gas = mg wirksamer Bestandteil
Organische Substanzen	Stickstoff	nach Dumas	N	1·2505
Ammoniaksalze	do.	d. Bromnatron	N	1.2818[1])
do.	Ammoniak	do.	N	1·5582[1])
Harn	Harnstoff	do.	N	2·956[1])
Knochenkohle, Mergel usw.	Kohlensäure	Zersetzung mit HCl	CO_2	1·9766
do.	Calciumcarbonat	do.	CO_2	4·4963
Braunstein	Mangandioxyd	durch H_2O_2	O	3·8817
Chlorkalk	Chlor	do.	O	1·5834
Kaliumpermanganat	Sauerstoff	do.	O	0·7146
Chilisalpeter	Natriumnitrat	im Nitrometer	NO	3·7964
Nitrose	N_2O_3	do.	NO	1·6975
do.	HNO_3	do.	NO	2·8144
do.	Salpetersäure 36° Bé.	do.	NO	5·3333
do.	Natriumnitrat	do.	NO	3·7964
Nitroglycerin, Dynamit usw.	Trinitroglycerin	do.	NO	3·3802
do.	Stickstoff	do.	NO	0·6257
Nitrocellulose, Pyroxylin	do.	do.	NO	0·6257

Japp (Journ. Chem. Soc. **59**, 894; 1891; vgl. Lunge, Ber. **14**, 1656 und 3491; 1891) zeigt, daß man ohne besondere Einteilung des Gasmeßrohres durch entsprechende Stellung des Reduktionsrohres die Ablesungen derart machen kann, daß sie unmittelbar die Gewichte des gesuchten Gases ergeben. Man nehme z. B. in einem (zylindrischen) Reduktionsrohr als Einheit den Punkt 25, muß also auf 25,0 komprimieren, um die Gase auf 0° und 760 mm zu reduzieren. Da 1 ccm Stickstoff unter diesen Umständen 0,0012505 g wiegt, so bedeuten mithin 25 ccm 0,0012505 × 25 = 0,03126 g. Wenn man nun vor der Ablesung das Reduktionsrohr auf 31,3 ccm stellt, so wird jedes ccm im Gasmeßrohr unmittelbar 1 mg Stickstoff anzeigen.

[1]) Hier ist schon die Korrektion für die Unvollständigkeit der Reaktion angebracht. Sie beträgt 2,5 % bei den Ammoniaksalzen und 9 % bei Harnstoff; vgl. S. 155.

Lunge hat gezeigt (Berl. Ber. **25**, 3162; 1892), daß bei diesem Vorschlage infolge der Anwendung von nur 25 ccm zur Einstellung die Genauigkeit zu gering wird. Man kann aber Japps Vorschlag genauer ausführen, wenn man ein gewöhnliches, für diesen Fall besser von 90—150 ccm eingeteiltes Reduktionsrohr benutzt, das auf 100 eingestellt ist. Will man dann im Gasmeßrohr statt ccm gleich mg ablesen, so stellt man das Quecksilber im Reduktionsrohr auf das Litergewicht des betreffenden Gases × 100 ccm, also

für atmosphärische Luft auf	129,28
- Sauerstoff	142,89
- Stickstoff	125,05
- Stickoxyd	134,02.

Bei Kohlendioxyd = 197,66 reicht die Teilung nicht aus, darum stellt man auf 98,83 ein und rechnet jedes ccm im Gasmeßrohr = 2 mg. Man kann sogar noch weiter gehen, nämlich statt des Litergewichts des wirklich vorhandenen Gases das Gewicht der entsprechenden schließlich gesuchten Substanz zugrunde legen. Bei der Bestimmung des bleichenden Chlors im Chlorkalk durch Wasserstoffsuperoxyd bekommt man O_2 für Cl_2; das Reduktionsrohr wird dann auf $\frac{1}{3}$ des Litergewichtes des Chlors = 107,3 eingestellt und im Gasmeßrohr dann jedes ccm = 3 mg gerechnet. Um statt CO_2 gleich $CaCO_3$ abzulesen, setzt man $\frac{197{,}66 \times 100}{44 \times 4} = 112{,}3$ und rechnet dann 1 ccm Gas = 4 mg $CaCO_3$ usw.

Indessen gibt der Vorschlag von Japp, auch in der ihm hiergegebenen Erweiterung, nur selten einen Vorteil gegenüber dem auf S. 174 f. durch die Tabelle VIII erläuterten, wonach man von vornherein ein solches Gewicht der Substanz zur Analyse verwendet, daß man bei Einstellung des Reduktionsrohres auf 100 am Gasmeßrohr unmittelbar Prozente der gesuchten Substanz ablesen kann.

Später sind auch von andern Autoren Apparate konstruiert worden, durch welche Gasablesungen ohne Zuhilfenahme von Thermometer und Barometer gleich im Normalzustande geschehen können; so von Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 22; 1894); Bleier (Ber. **30**, 2733; 1897 und **31**, 236; 1898); Bodländer (Zeitschr. f. angew. Chem. **8**, 49; 1895).

Es sei auch auf das Barothermoskop von F. Salomon (Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 376; 1893 und **7**, 686; 1894) hingewiesen, an dessen Skala man das der Temperatur und dem Drucke des umgebenden Gases entsprechende Volumen direkt ablesen kann. Dieses ungemein sinnreich konstruierte Instrument, das auf dem von Salomon vorgeschlagenen neuen Thermometer-System beruht, hat sich infolge seiner ziemlich umständlichen Einstellung und des schwierigen Transports nicht in die Praxis eingeführt.

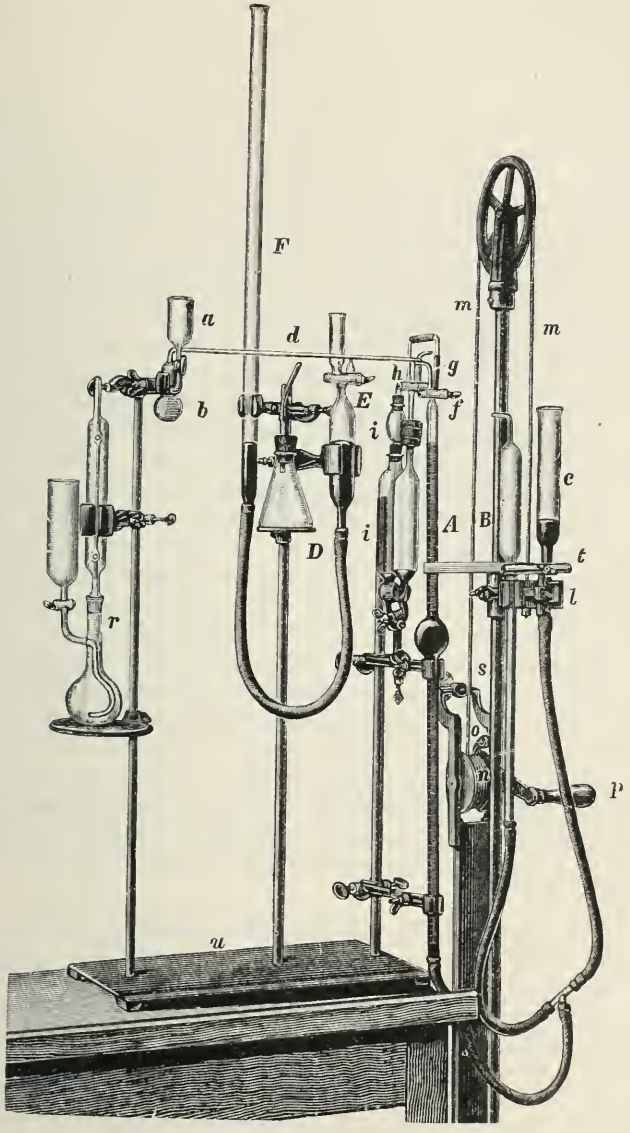


Fig. 57.

Universal-Gasvolumeter.

Außerordentlich erleichtert wird die Handhabung des Apparates durch das schon S. 173 erwähnte mechanische Stativ. Wir zeigen dies (abgesehen von seinem Fuße) in der Fig. 57, welche das von

Lunge für alle hier in Betracht kommenden Arbeiten zusammengestellte Universal-Gasvolumeter darstellt. Die Teile *A* (Gasmeßrohr), *B* (Reduktionsrohr), *C* (Niveaurohr) sind ohne weiteres verständlich. *E* ist das Reaktions- oder Schüttelgefäß für Analyse von Salpeter, Dynamit usw. (S. 171) mit seinem Niveaurohr *F*. *D* ein Anhängefläschchen (S. 163). Die Teile *a* bis *i* dienen für Kohlensäurebestimmung nach Lunge und Marchlewski (s. später). Das mechanische Stativ gestattet eine grobe Einstellung der Gabelklammer *l* mittels des Stahldrahtseiles *m*, das sich auf einer Trommel *n*, versehen mit Spiralfurche und einer in ein Zahnrad eingreifenden Sperrklinke *o*, vermittels der Kurbel *p* aufwickelt. Mit 5 bis 6 Drehungen der Kurbel bringt man die Klammer mühelos von der höchsten in die tiefste Stellung (z. B. beim Evakuieren). Beim Heben wirkt die Sperrklinke *o*, beim Senken wirft man diese mittels einer kleinen, in der Figur sichtbaren Handhabe zurück, wobei sie an einen Stift anschlägt. Die feine Einstellung der Klammer *l* wird durch die am Gestell der Seiltrommel befestigte Spannvorrichtung *s* bewirkt, indem das Drahtseil *m* durch eine Schraube mehr oder weniger von seiner natürlichen Stellung nach vorn gedrückt wird; man kann dadurch leicht auf $^1/_{10}$ eines Zehntel-ccm einstellen.

Selbstverständlich kann man jede der beiden Röhren, das Reduktionsrohr *B* oder das Niveaurohr *C*, in der Gabelklammer *l* auf und nieder bewegen, was ja vor jedem Versuche zur genauen Einstellung erforderlich ist; eine sehr große Verschiebung ist selten notwendig, da man das Reduktionsrohr in der Regel schon annähernd auf 100 ccm eingestellt hält und mit dem Niveaurohr gemeinschaftlich auf und nieder bewegt.

Behufs der feinen Einstellung ist das in den Berl. Ber. **24**, 3948; 1891 beschriebene Einstellungslineal (S. 170) mit Wasserwage *t* in einem Vorsprunge der Klammer *l* eingesteckt, in dem es durch eine Stellschraube festgehalten wird; das Lineal reicht seitlich bis zu dem Gasmeßrohre *A* hinüber.

Das Gasmeßrohr *A* ist so beschaffen, daß es für jede Klasse von Operationen brauchbar ist. Es faßt im ganzen 140 ccm (150 ccm wäre noch besser, gibt aber eine etwas unbequeme Länge); die Teilung geht oben von 0 bis 30 (in $^1/_{10}$ ccm), dann kommt eine Kugel und unterhalb dieser wieder die Teilung von 100 bis 140 ccm. Man kann also kleine Gasmengen im oberen und größere im unteren Teile ablesen; die Menge der zu analysierenden Substanz wird sich stets so wählen lassen, daß das Gas nicht gerade zwischen 30 und 70 ccm ausmacht. Durch diese Einrichtung erreicht man es, daß selbst größere Gasmengen mit Genauigkeit gemessen werden können.

Das Gasmeßrohr *A* ist zwar in seinen beiden Klammern beweglich, wird aber in der Regel nicht bewegt, da die Klammer *l* alles Nötige besorgt.

Das mechanische Stativ mit allem Zubehör ist von C. Desaga in Heidelberg oder Albert Jöge in Zürich zu beziehen.

A. Wohl (Ber. **35**, 3493; 1902 und **36**, 674; 1903) beschreibt einen Apparat zur Gasvolum-Bestimmung mittels Druckmessung, wobei ein Gefäß von unveränderlichem Volum angewendet wird. Wohl und Poppenberg (ebenda **36**, 676; 1903) dehnen dieses Verfahren im besonderen auf die Stickstoffbestimmung in Nitraten und Salpetersäureestern (Schießbaumwolle usw.) aus.

Als Zersetzungskolben dient ein Glaskolben mit eingeschliffenem Hahn von ungefähr 100 ccm Inhalt; die abgewogene Substanz wird im Kolben mit 10 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und bis zur Lösung geschüttelt; um die Bildung von nitroser Schwefelsäure zu hindern (diese würde wegen Oximbildung bei manchen organischen Substanzen Stickstoffverluste verursachen), gibt man 0,1—0,2 g Chromsäure hinzu. Nach Auflösen der Substanz wird der Kolben in aufrechter Stellung evakuiert, entweder so weit, als es die Saugwirkung der Pumpe erlaubt, und der Manometerstand (p_1) abgelesen, oder bis zu einem bestimmten Manometerstand, z. B. 700 mm. Nach dem Evakuieren füllt man mittels eines ausgezogenen Trichters das Hahnrohr mit Quecksilber und saugt aus einem Spitzglas 10 ccm Quecksilber ein, schüttelt sofort kräftig um und kühlt, falls der Kolben sich erwärmt, mit fließendem Wasser. Anwendung des angegebenen Quecksilberüberschusses und sofortiges kräftiges Schütteln sind notwendig, um lästiges Schäumen zu verhindern. Die Reaktion erfordert 1—2 Minuten, alsdann wird der Kolben so lange in Wasser von Zimmertemperatur gelegt, bis eine Scheidung des Quecksilbers von der Schwefelsäure eingetreten ist, wobei gleichzeitig Temperaturausgleich erfolgt. Zur Bestimmung des Gasdruckes wird der Gaskolben auf einen Saugstutzen aufgesetzt und mittels der Wasserstrahlpumpe zuerst das Quecksilber ganz, dann die Schwefelsäure bis zur Hahnbohrung abgesaugt. Die Druckmessung erfolgt an dem mit der Wasserstrahlpumpe kommunizierenden Manometer. Über Berechnung der Werte und die anzubringenden Korrekturen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Kohlensäure-Bestimmungs-Apparate.

Es sollen hier nicht Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemischen behandelt werden; dies gehört zur technischen Gasanalyse. Ebensowenig behandeln wir hier die in sehr zahlreichen Formen konstruierten Apparate („Calcimeter"), bei denen die durch stärkere Säuren ausgetriebene Kohlensäure einfach durch den Gewichtsverlust des Apparates bestimmt wird, was nie mit großer Genauigkeit geschehen kann. Wir berücksichtigen hier vielmehr nur die gasvolumetrische Bestimmung von Kohlensäure, die aus festen oder flüssigen Körpern entwickelt wird.

Man kann sich hierzu des Azotometers (S. 152) oder Nitrometers (S. 156) bedienen, jedoch treten dabei besondere Schwierigkeiten durch die Löslichkeit des Kohlendioxyds im flüssigen Inhalte des Entwicklungsgefäßes und (beim Azotometer) im Sperrwasser des Gases auf.

Die Beseitigung der aus diesen Schwierigkeiten sich ergebenden Fehler ist von einer ganzen Anzahl von Erfindern versucht worden, teils durch Anwendung einer besonderen (nicht genannten) Sperrflüssigkeit, wie in dem patentierten Apparate von Baur (Zeitschr. f. anal. Chem. **23**, 371; 1884), der im übrigen nur ein vereinfachtes (und verschlechtertes) Azotometer vorstellt, teils durch Benutzung von Tabellen zur Korrektion der Fehler, wie in dem wesentlich in Zuckerfabriken benutzten Apparate von Scheibler und den vielfach in Zementfabriken eingeführten Apparaten von Dietrich und von Michaëlis, sowie einer Anzahl von anderen (von Rumpf, Thörner, Fuchs u. a.).

Wirklich befriedigende Ergebnisse mit der gasvolumetrischen Kohlendioxydbestimmung erhielt man wohl zuerst durch den Apparat von Pettersson (Ber. **23**, 1402; 1890), der das Kohlendioxyd zuletzt durch mittels Eisen- oder Aluminiumdraht entwickelten Wasserstoff verdrängt, die Gase über Quecksilber sammelt und das Kohlendioxyd durch ein mit Kalilauge gefülltes Orsat-Rohr fortnimmt. Dies gelingt aber vollständig nur durch 3 bis 4 malige Wiederholung der Operation, und das Gasvolum muß dann durch Beobachtung des Thermometers und Barometers auf Normalzustand umgerechnet werden. Dieses Verfahren war demnach für technische Laboratorien kaum geeignet.

Eine vollkommene Lösung der Aufgabe bot erst das von Lunge und Marchlewski ausgebildete Verfahren dar[1]). Ihre Methode ist am nächsten mit derjenigen von Pettersson verwandt, erreicht aber durch wesentliche Unterschiede davon den Zweck mit einem einzigen Auskochen und erspart zugleich die Ablesung von Thermometer und Barometer, ja sogar jede Rechnung, indem man direkt Gewichte oder Prozente ablesen kann.

Diese Methode ist in der vorigen Auflage dieses Werkes, Bd. I, S. 171 bis 175 ausführlich beschrieben und durch Abbildungen erläutert; hier führen wir sie nur mit dieser Hinweisung an, da die zu beschreibende Methode von Lunge und Rittener an ihre Stelle getreten ist.

Eine allgemeinere Verwendung als die Methode von Lunge und Marchlewski findet die Methode von Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1849; 1906), einerseits weil sie mit einfacherer Apparatur arbeitet, andererseits die Bestimmung von in Natronlauge löslichen Gasen erlaubt, welche wie Chlor, Schwefelwasserstoff, Oxyde des Stickstoffs mit dem Absperrungsquecksilber in Reaktion treten. Das Prinzip der Lunge-Rittenerschen Methode

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 229; 1891; Vereinfachung des Entwicklungsgefäßes ebenda **6**, 395; 1893. Man sehe über die Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl nach Lunge und Marchlewski, Stahl und Eisen, **11**, 666; 1891; **13**, 655; 1893; und **14**, 624; 1894; über diese und CO_2 aus wäßrigen Lösungen, Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 412; 1891.

besteht in einer überaus einfachen Gasmessung in einer Bunte-Bürette ohne Quecksilberabsperrung, sie ist mit billigerer, bequem zu handhabender Apparatur ausführbar, die aus den in jedem Laboratorium ohnehin vorhandenen Geräten zusammenstellbar ist. Die Methode ist zur Bestimmung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, von Kohlendioxyd neben Chlor verwendbar, selbstverständlich auch zur Bestimmung der obengenannten Gase für sich allein. Für die Bestimmung von gebundener Kohlensäure wird folgender Apparat (siehe Fig. 58) angewendet.

Das Kölbchen *B*, von 30 ccm Inhalt besitzt einen Trichterhahn *C* und eine lange Kapillare *D*, die mit der Seitenkapillare des Doppelbohrungshahnes *E* der Gasbürette *A* in Verbindung steht. *D* soll nicht über die Unterfläche des Kautschukstopfens in *B* herausstehen. In *B* führt man so viel Substanz (fest oder in Lösung) ein, daß sie nicht über 80 ccm Kohlendioxyd abgeben kann, ferner eine Spirale von 15 cm dünnstem Aluminiumdraht. Dann schließt man *B* und verbindet *D* mit dem Hahne *E* der Bürette *A*. Diese ist eine gewöhnliche Bunte-Bürette, geht also unter dem Hahne *E* von 100 ccm bis 0, dann wieder bis — 10 und hat darunter noch einige Kubikzentimeter ungeteilten Raum bis zum unteren Hahne *F*. Eine Niveauflasche *G* ist in bekannter Weise mit *F* zu verbinden; sie enthält als Sperrflüssigkeit eine gesättigte Kochsalzlösung. Zunächst stellt man aber diese Verbindung nicht her, sondern verbindet *F* mit einer Wasserstrahlpumpe, die man 2—3 Minuten gehen läßt, um den Apparatenkomplex *B*—*D*—*A* möglichst gut zu evakuieren. Es ist zweckmäßig, sich durch ein zwischengeschaltetes abgekürztes Quecksilbermanometer über die Größe des Vakuums zu orientieren. Ist der Apparat evakuiert, dann schließt man *F* und verbindet die Kapillare unter diesem Hahne mit der Flasche *G*. Durch vorsichtiges Öffnen von *F* läßt man etwas Sperrflüssigkeit aus *G* durch *F* durchtreten, bis eben oberhalb des Hahnes *F*, also noch in dem darüber befindlichen Kapillarraum von *A*. Dies geschieht, um des Dichthaltens des Hahnes *F* sicher zu sein.

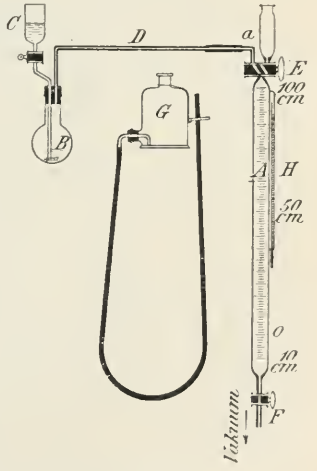


Fig. 58.

Will man nun eine Lösung untersuchen, die sich noch nicht im Kölbchen *B* befindet, so gießt man sie in den Trichter *C*, läßt sie durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes in *B* eintreten, spült zwei- oder dreimal mit einigen Kubikzentimetern Wasser nach und läßt schließlich genügend Salzsäure (1 Teil konzentrierte Säure + 3 Teile Wasser) eintreten, um das Carbonat zu zersetzen und das Aluminium aufzu-

lösen. Hat man in *B* eine feste Substanz oder schon von vornherein eine Lösung, so wird auf dem eben beschriebenen Wege natürlich nur die Säure eingelassen. Jedenfalls geschieht das Einfließen der Säure nur Tropfen für Tropfen, um eine heftige Gasentwicklung zu vermeiden. Beim Nachlassen derselben erwärmt man *B*, bis alles Aluminium aufgelöst ist und bringt dann die Lösung zum Kochen, bis bei *E* sich Wassertropfen kondensieren. Nun schließt man *E* und läßt durch *C* Wasser eintreten, welches das Kölbchen *B* und die Kapillare *D* vollständig anfüllen wird. Sollten in dieser noch einige Gasbläschen zurückbleiben, so bringt man sie durch vorsichtiges Öffnen von *E* nach *A* hinüber. Jetzt nimmt man die Kapillare *D* von *E* ab und wartet, bis das Gas in *A* die äußere Lufttemperatur angenommen hat, wozu 20—25 Minuten genügen. Hierauf liest man das mit Kautschukringen angeschlossene, neben dem freien Gasraume befindliche Thermometer *H* ab, ebenso das Barometer, öffnet langsam den Hahn *F*, bis die Flüssigkeit in *G* und *A* das gleiche Niveau angenommen hat, schließt *F* und liest das Gasvolumen in der Bürette ab, am besten mit der Göckelschen Visierblende.

Man läßt nun durch den Trichter und Hahn *E* eine Lösung von Ätznatron (1 Teil auf 2 Teile Wasser) einfließen, ohne sich um den bei Verwendung von gewöhnlichem Kochsalz in *A* entstehenden Niederschlag von Calciumcarbonat zu kümmern. Man schließt *E*, schüttelt die Bürette zur Erleichterung der Absorption des Kohlendioxyds, stellt das Niveau durch die Flasche *G* ein, liest ab, läßt mehr Natronlauge eintreten und überzeugt sich, ob keine weitere Kontraktion des Gasvolumens mehr stattfindet. Für sehr genaue Untersuchungen verdrängt man die Natronlauge-Kochsalzlösung in *A* durch vorsichtiges Überschichten von reiner Kochsalzlösung durch Einfließenlassen durch den Trichter und Hahn *E* und Entfernung des Salzgemisches durch *F*. Wenn die Bürette *A* wieder mit reiner gesättigter Kochsalzlösung gefüllt ist, dann schließt man die mit der gleichen Lösung beschickte Niveauflasche *G* wieder an *F* an, wobei man sorgfältig vermeidet, daß im Schlauche befindliche Luft in die Bürette *A* einsteigt, wenn nun die Niveaus in *G* und *A* auf gleiche Höhe eingestellt werden.

Der Unterschied zwischen der ursprünglichen Ablesung (*a*) und der nach der Absorption des Kohlendioxyds geschehenen (*b*) entspricht dem Volumen des Kohlendioxyds, das man in bekannter Weise auf 0^0 und 760 mm reduziert. Man muß natürlich Rücksicht darauf nehmen, daß die Tension einer gesättigten Kochsalzlösung nicht so groß wie die des Wassers von gleicher Temperatur ist; für die in Betracht kommenden Temperaturen kann man sie gleich 80 % von der des reinen Wassers annehmen. Diese Werte folgen in der Tabelle.

Wenn man die auf Normalzustand reduzierten Gasvolumina mit a_1 und b_1 und das angewendete Gewicht (Volum) der Substanz mit n bezeichnet, so ist deren Prozentgehalt an Kohlendioxyd $= \frac{0{,}19766\ (a_1 - b_1)}{n}$, an Calciumcarbonat $= \frac{0{,}44963\ (a_1 - b_1)}{n}$.

Tabelle, enthaltend die Wasserdampftension (f_1) in Millimetern Quecksilbersäule über gesättigter Kochsalzlösung bei der Temperatur t° C.

t°	f_1	t°	f_1	t°	f_1	t°	f_1
10	7,34	15	10,18	20	13,93	25	18,84
11	7,93	16	10,86	21	14,80	26	19,99
12	8,38	17	11,52	22	15,73	27	21,21
13	8,95	18	12,30	23	16,70	28	22,48
14	9,55	19	13,10	24	17,74	29	23,83
						30	25,25

Diese Rechnung kann man durch folgendes Verfahren ersparen, wobei man direkt Prozente abliest. Man wägt gleich passende Gewichtsmengen der zu prüfenden Substanz ab. Will man die Prozente von Kohlendioxyd direkt ablesen, so wägt man ab:

bei an CO_2 reichen Substanzen . . . 0,1977 g; 1 ccm = 1 % CO_2
- - - weniger reichen Substanzen 0,3953 g; 1 - = 0,5 % -
- - - armen Substanzen . . . . 1,9766 g; 1 - = 0,1 % -

Will man gleich Prozente von kohlensaurem Kalk ablesen, so wägt man ab:

bei reinem Kalkstein . . . . . 0,1799 g; 1 ccm = 2,5 % Ca CO_3
- kalkreichen Mergeln . . . . 0,2248 g; 1 - = 2,0 % -
- kalkarmen Mergeln . . . . 0,4496 g; 1 - = 1,0 % -
- sehr wenig Carbonate enthaltenden Substanzen, Zementen usw. 2,248 g; 1 - = 0,2 % -

Statt das Kohlendioxyd, wie beschrieben, in der Bürette *A* selbst durch Natronlauge zu absorbieren, kann man auch das Gas durch Heben von *G* in eine bei *a* anzuschließende Hempelsche oder Drehschmidtsche Absorptionspipette, die mit Natronlauge beschickt ist, hinübertreiben, nach erfolgter Absorption des Kohlendioxyds durch Senken von *G* den Gasrest wieder vollständig nach *A* zurücksaugen, nach Abschließen von *E* die Niveaus in *A* und *G* gleichstellen und das jetzt durch Absorption des Kohlendioxyds reduzierte Gasvolumen in *A* ablesen (wie bei der ursprünglichen Methode von Lunge und Marchlewski).

Über die mit Hilfe der Methode von Lunge-Rittener durchführbare Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd nebeneinander resp. Chlor und Kohlendioxyd wird in einem späteren Abschnitte berichtet werden.

Allgemeine Bemerkung über Gasmeßapparate.

Es sollte kaum nötig sein, auch hier wie S. 55 zu betonen, daß man unbedingt nur richtige Apparate zur Gasmessung anwenden

darf, also entweder eine Kalibrierung derselben selbst vornehmen oder von kompetenter Seite geeichte Apparate brauchen sollte. Bei der eigentlichen Gasanalyse kommt es ja meist nur darauf an, daß die als ccm bezeichneten Teile einander gleich sind. Bei den gasvolumetrischen Bestimmungen dagegen müssen diese den wirklichen ccm entsprechen, da man ja von der Gasmessung auf ein Gewicht schließt. Man muß bei der Justierung der Gefäße achten: 1. Auf die Adhäsion der Sperrflüssigkeit. Für Quecksilber ist diese = 0; bei Wasser und wäßrigen Flüssigkeiten, auch Petroleum usw., kommt sie aber in Betracht. 2. Auf die Meniskus-Korrektion, die nicht nur bei verschiedenen Flüssigkeiten ungleich ist, sondern auch beim Einwägen von Wasser oder Quecksilber in solche Gefäße, die sich beim Gebrauche in umgekehrter Stellung (das geschlossene Ende nach oben) befinden, berücksichtigt werden muß. Göckel betont daher mit Recht, daß Gasmeßapparate stets hinter dem Prozent- oder ccm-Zeichen noch Vermerke wie: „Kor. f. H_2O“ oder „Kor. f. Hg trocken“, „Hg benetzt“ tragen sollten. Vgl. Chem.-Ztg. **26**, 159; 1902.

V. Aräometrie[1]).

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten spielt in der chemischen Industrie eine außerordentlich große Rolle. Sie geschieht fast ausschließlich durch Aräometer, neben denen das Pyknometer, die Westphalsche Wage usw. (die hier als bekannt vorausgesetzt werden) nur ausnahmsweise zur Anwendung kommen. Allerdings sollte jedes Fabriklaboratorium mindestens einen dieser Apparate besitzen, um seine Aräometer kontrollieren zu können, bei denen besonders da, wo in erster Linie auf Billigkeit gesehen wird, unglaublich viel geringe und ganz irreführende Ware vorkommt.

Genauer als die meisten anderen Kontrollmethoden ist es, wenn man die dazu bestimmten Flüssigkeiten in einem geprüften Literkolben abwägt, wozu die Wage allerdings eine Genauigkeit von mindestens 0,1 g besitzen sollte, und alsdann das so bestimmte spezifische Gewicht mit den zu prüfenden Aräometern untersucht, unter Benutzung der für deren Reduktion auf das spez. Gewicht vorhandenen Tabellen (s. u.). Selbstverständlich muß hierbei dieselbe Temperatur innegehalten werden, für die die Aräometer geeicht sind. Die Aräometer dürfen weder fettig oder sonst beschmutzt, noch naß sein, ehe man sie einsenkt; sie müssen vorsichtig in die Flüssigkeit eingesenkt werden, und die Ablesung muß von unten in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels, also

[1]) Literatur s. II. Internationaler Kongreß f. angew. Chem. zu Paris nach Jahresber. f. chem. Technologie **1896**, 1167; Göckel (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 867; 1898 und **16**, 562; 1903; Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 313; 1906; Weinstein, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1746; 1904; Bericht der Internationalen Analysenkommission in London, 1909; Kaiserliche Normal-Eichungs-Kommission, Deutsches Reichsgesetzblatt, Beilage zu Nr. 15 vom 9. März 1907.

bei A_1, A_2, Fig. 59, nicht bei B_1, B_2 geschehen (außer für undurchsichtige Flüssigkeiten, s. S. 63).

Aräometer, welche direkt die spezifischen Gewichte anzeigen, sind für „leichte" Flüssigkeiten, d. h. solche unter dem spez. Gewicht 1,0, nicht selten in Gebrauch und verdienen es, noch mehr zu sein, gegenüber der Vielfältigkeit der Skalen nach Baumé, Beck usw. Oberhalb 1,0 werden sie in Fabriken so gut wie gar nicht angewendet. Es ist sehr zu bedauern, daß das Fleischersche Densimeter, dessen Zahlen immer Vielfache von 0,01 vorstellen und sich durch einfaches Vorsetzen von 1 in die wirklichen spezifischen Gewichte verwandeln, sich fast gar nicht in den praktischen Gebrauch eingeführt hat. 7° D. bedeutet ganz einfach 1,07; 25° D. = 1,25 usw.

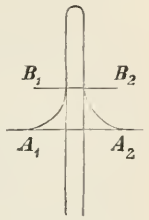


Fig. 59.

Die Densimeter-Grade sind etwas groß. Aus diesem Grunde hat man (lange vor Fleischer) in England das Twaddell-Aräometer eingeführt, dessen Grade die Hälfte der der Densimetergrade haben, also = 0,005 sind, mit Vorsetzung von 1. So ist also z. B. 7° Tw. = 1,035; 20° Tw. = 1,100; 100° Tw. = 1,500 usw. Man braucht demnach gar keine Tabelle zur Vergleichung mit den wirklichen spez. Gewichten, und es kann nie die geringste Unsicherheit darüber bestehen, was ein Grad Twaddell bedeutet. Es ist eigentümlich, daß dieses ebenso rationelle wie praktische Aräometer, das gewöhnlich auf sechs Spindeln verteilt wird, in dem sonst in bezug auf Maße und Gewichte so konservativen und unpraktischen Großbritannien ausschließlich herrscht, während die Nationen des europäischen Festlandes, die alle zum metrischen Maß und Gewicht übergegangen sind, trotz aller Bemühungen sich noch nicht dazu verstanden haben, ein wirklich rationelles Aräometer, sei es das Twaddelsche oder das Densimeter, einzuführen. Am schlimmsten ist es in Amerika, wo man die unpraktischen englischen Maße und Gewichte, aber nicht das Twaddellsche, sondern das Baumé-Aräometer benutzt, und wo man, wohl um einem fühlbaren Bedürfnisse abzuhelfen, in den letzten Jahren gar eine von allen anderen abweichende Baumé-Skala eingeführt hat.

In Deutschland, Frankreich und den anderen Industrieländern (außer England) ist es im Verlaufe der letzten Jahrzehnte ein wenig besser geworden, insofern heut alle übrigen Aräometer fast ganz aus dem Gebrauche verschwunden sind, und dasjenige von Baumé allgemeine Herrschaft gewonnen hat. Das will aber noch nicht viel sagen, denn kein Mensch kann mit Bestimmtheit sagen, was die Baumé-schen Grade eigentlich bedeuten. Ursprünglich stellte man die Spindeln dadurch her, daß man den Punkt, bis zu dem sie in reinem Wasser einsinken, = 0°, denjenigen, bis zu dem sie in 10 proz. Kochsalzlösung bei 17,5° einsinken, = 10° setzte, den Zwischenraum in 10 gleiche Teile teilte und diese „Grade" nach oben hin in gleicher Weise fortsetzte,

so daß also der von jedem Grade eingenommene Höhenraum immer derselbe ist, während die spezifischen Gewichte sich in ganz anderen Verhältnissen ändern. Schon dies führte zu Übelständen, denn das benutzte Kochsalz war wohl selten rein und trocken, und das spez. Gewicht einer 10 proz. Lösung daher ziemlich schwankend. Gerlach hat es für 14° R. = 1,07311 bestimmt und daraus (Dingl. Journ. **198**, 315; 1870) eine Tabelle zur Vergleichung der Baumé schen Grade mit den spez. Gewichten berechnet. Ob solche Aräometer nach Gerlach heut noch im Handel vorkommen, bleibe dahingestellt; schon ihre niederen Grade stimmen nicht genau mit den üblichen, und bei den höheren kommen ganz unerträgliche Unterschiede heraus. So müßte z. B. 66° B. nach Gerlach das spez. Gewicht 1,8171 bedeuten, dem bei Schwefelsäure ein Gehalt von 89,5 % H_2SO_4 entsprechen würde, während der Käufer von 66 grädiger Säure mindestens 93 % H_2SO_4 verlangt und dem Verkäufer die Anwendung eines Gerlach-schen Aräometers geradezu als Betrug anrechnen würde.

Im Laufe der Zeit hatte sich die Praxis herausgebildet, die Spindeln an dem Punkte, wo sie bei 14° R. in „englischer" Schwefelsäure (d. h. einer solchen von 93—95 % H_2SO_4) einsanken, mit 66° zu bezeichnen und den Raum zwischen diesem Punkte und 0° in 66 gleiche Teile zu teilen. Aber was sollte man unter „englischer Schwefelsäure" verstehen? Mit reiner Säure hat man gewiß nie gearbeitet; schon der Umstand, daß 66° B. meist = 1,842 gesetzt wird, erweist dies, denn reine Schwefelsäure kann dieses Gewicht bei 14° R. nie erreichen, auch nicht am Punkte ihrer größten Dichte (97½ % H_2SO_4). Dazu kam noch die Unsicherheit über den Prozentgehalt. Alle möglichen Arten von Baumé-Aräometern fanden sich im Handel vor, und große Streitigkeiten entstanden daraus. Dieser Unsicherheit suchte Kolb in Frankreich durch die Konstruktion eines „rationellen" Baumé-Aräometers abzuhelfen, dessen Grade nach einer an sich ganz richtigen physikalischen Betrachtung abgestuft waren, nämlich der folgenden:

Wenn ein Aräometer in Wasser bis 0°, in der Flüssigkeit D vom Vol.-Gewicht d bis n° einsinkt, so haben beide verdrängten Flüssigkeitsvolumina je das Gewicht G des Aräometers. Also:

Gewicht des vom Aräometer verdrängten Wasservolumens = G,
Gewicht des gleichen Volumens der Flüssigkeit D = d G,
Gewicht des durch n Skalenteile verdrängten Wassers = n,
Gewicht des gleichen Volumens der Flüssigkeit D = d n.
Um d n unterscheiden sich die Gewichte d G und G, also

$$d\,G - G = n\,d;\ \text{folglich: } d = \frac{G}{G - n} \text{ und } G = \frac{n\,d}{d - 1}.$$

Wenn nach J. Kolb der Punkt, bis zu welchem das Aräometer in Schwefelsäure vom Vol.-Gewicht 1,842 bei 15° einsinkt, mit 66 bezeichnet wird, so erhält man für G die Zahl 144,3; man hat also

$$d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}.$$

Aus den Zahlen für das Vol.-Gew. einer 10 proz. Kochsalzlösung (v) leiten sich folgende Formeln ab:

	v	Flüssigkeit schwerer als Wasser	Flüssigkeit leichter als Wasser
bei 12,5° . . .	1,073596	$d = \frac{145{,}88}{145{,}88 - n}$	$d = \frac{145{,}88}{145{,}88 + n}$
bei 15°	1,073350	$d = \frac{146{,}3}{146{,}3 - n}$	$d = \frac{146{,}3}{146{,}3 + n}$
bei 17,5° . . .	1,073110	$d = \frac{146{,}78}{146{,}78 - n}$	$d = \frac{146{,}78}{146{,}78 + n}$

Das Kolb sche Aräometer basiert auf einem ungenauen Volumgewicht für reine Schwefelsäure, nämlich 1,842, kommt aber doch dem Usus der Praxis namentlich für die höheren Grade weit mehr entgegen als das auf der 10 proz. Kochsalzlösung basierende (gewöhnlich das „Gerlach sche“ genannt). Allerdings ist es nicht in Kolbs eigenem Vaterlande, Frankreich, irgend allgemein angenommen, weit allgemeiner in Deutschland. Daneben finden sich aber noch zwei andere ganz ebenso „rationelle“ Baumé-Aräometer, nämlich das holländische, dessen Formel ist: $d = \frac{144}{144 - n,}$ und das noch weiter davon abweichende, von den amerikanischen Fabrikanten vereinbarte nach der Formel: $d = \frac{145}{145 - n}$.

Im folgenden (S. 188ff.) seien die drei wichtigsten Baumé-Skalen mit den betreffenden spez. Gewichten zusammengestellt, die amerikanische nach Chem. Trade Journal **2**, 183; 1887.

Baumés Aräometer für leichtere Flüssigkeiten als Wasser wird so hergestellt, daß der Punkt, bis zu welchem die Spindel in eine Lösung von 1 T. Kochsalz in 9 T. Wasser einsinkt, mit 0, derjenige, bei welchem dieselbe sich in reinem Wasser einstellt, mit 10 bezeichnet wird. Die so gewonnenen Grade werden nach oben und unten hin fortgesetzt.

Vergleichung verschiedener Baumé-Aräometer für schwere Flüssigkeiten mit dem Volumgewichte.

Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144{\cdot}3}{144{\cdot}3 - n}$	Baumésches Aräometer nach Gerlach	Amerikanisches Aräometer	Grade	Rationelles Aräometer $d = \frac{144{\cdot}3}{144{\cdot}3 - n}$	Baumésches Aräometer nach Gerlach	Amerikanisches Aräometer
1	1·007	1·0068	1·005	34	1·308	1·3015	1·309
2	1·014	1·0138	1·011	35	1·320	1·3131	1·317
3	1·022	1·0208	1·020	36	1·332	1·3250	1·334
4	1·029	1·0280	1·029	37	1·345	1·3370	1·342
5	1·037	1·0353	1·036	38	1·357	1·3494	1·359
6	1·045	1·0426	1·043	39	1·370	1·3619	1·368
7	1·052	1·0501	1·050	40	1·383	1·3746	1·386
8	1·060	1·0576	1·057	41	1·397	1·3876	1·395
9	1·067	1·0653	1·064	42	1·410	1·4009	1·413
10	1·075	1·0731	1·071	43	1·424	1·4134	1·422
11	1·083	1·0810	1·083	44	1·438	1·4281	1·441
12	1·091	1·0890	1·093	45	1·453	1·4421	1·451
13	1·100	1·0972	1·100	46	1·468	1·4564	1·470
14	1·108	1·1054	1·107	47	1·483	1·4710	1·480
15	1·116	1·1138	1·114	48	1·498	1·4860	1·500
16	1·125	1·1224	1·122	49	1·514	1·5012	1·510
17	1·134	1·1310	1·133	50	1·530	1·5167	1·531
18	1·142	1·1398	1·143	51	1·540	1·5325	1·541
19	1·152	1·1487	1·150	52	1·563	1·5487	1·561
20	1·162	1·1578	1·158	53	1·580	1·5652	1·573
21	1·171	1·1670	1·170	54	1·597	1·5820	1·594
22	1·180	1·1763	1·179	55	1·615	1·5993	1·616
23	1·190	1·1858	1·186	56	1·634	1·6169	1·627
24	1·200	1·1955	1·201	57	1·652	1·6349	1·650
25	1·210	1·2053	1·208	58	1·671	1·6533	1·661
26	1·220	1·2153	1·216	59	1·691	1·6721	1·683
27	1·231	1·2254	1·231	60	1·711	1·6914	1·705
28	1·241	1·2357	1·238	61	1·732	1·7111	1·727
29	1·252	1·2462	1·254	62	1·753	1·7313	1·747
30	1·263	1·2569	1·262	63	1·774	1·7520	1·767
31	1·274	1·2677	1·269	64	1·796	1·7731	1·793
32	1·285	1·2788	1·285	65	1·819	1·7948	1·814
33	1·297	1·2901	1·293	66	1·842	1·8171	1·835

Folgende Tabelle gibt eine Vergleichung der Grade für leichte Flüssigkeiten bei der Temperatur 12,5°.

NB. Wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an einer gelösten Substanz durch Bestimmung des Volumgewichts ermittelt werden soll, so ist vor allem die Bedingung zu erfüllen, daß die Art sämtlicher Bestandteile bekannt ist, und nicht fremde auf das Volumgewicht einwirkende Stoffe vorhanden sind. Es muß also erforderlichenfalls eine qualitative chemische Prüfung vorangehen.

Von anderen Aräometern seien noch folgende angeführt:

Bei Cartiers Aräometer entspricht der Punkt 21 dem 22. Baumé schen Grade auf dem Instrument für Flüssigkeiten leichter

Grade Baumé, Cartier u. Beck	Baumé Vol.-Gew.	Cartier Vol.-Gew.	Beck Vol.-Gew.	Grade Baumé, Cartier u. Beck	Baumé Vol.-Gew.	Cartier Vol.-Gew.	Beck Vol.-Gew.
0	—	—	1·0000	36	0·8488	0·8439	0·8252
1	—	—	0·9941	37	0·8439	0·8387	0·8212
2	—	—	0·9883	38	0·8391	0·8336	0·8173
3	—	—	0·9826	39	0·8343	0·8286	0·8133
4	—	—	0·9770	40	0·8295	—	0·8095
5	—	—	0·9714	41	0·8249	—	0·8061
6	—	—	0·9659	42	0·8202	—	0·8018
7	—	—	0·9604	43	0·8156	—	0·7981
8	—	—	0·9550	44	0·8111	—	0·7944
9	—	—	0·9497	45	0·8066	—	0·7907
10	1·0000	—	0·9444	46	0·8022	—	0·7871
11	0·9932	1·0000	0·9392	47	0·7978	—	0·7834
12	0·9865	0·9922	0·9340	48	0·7935	—	0·7799
13	0·9799	0·9846	0·9289	49	0·7892	—	0·7763
14	0·9733	0·9764	0·9239	50	0·7849	—	0·7727
15	0·9669	0·9695	0·9189	51	0·7807	—	0·7692
16	0·9605	0·9627	0·9139	52	0·7766	—	0·7658
17	0·9542	0·9560	0·9090	53	0·7725	—	0·7623
18	0·9480	0·9493	0·9042	54	0·7684	—	0·7589
19	0·9420	0·9427	0·8994	55	0·7643	—	0·7556
20	0·9359	0·9363	0·8947	56	0·7604	—	0·7522
21	0·9299	0·9299	0·8900	57	0·7565	—	0·7489
22	0·9241	0·9237	0·8854	58	0·7526	—	0·7456
23	0·9183	0·9175	0·8808	59	0·7487	—	0·7423
24	0·9125	0·9114	0·8762	60	0·7449	—	0·7391
25	0·9068	0·9054	0·8717	61	—	—	0·7359
26	0·9012	0·8994	0·8673	62	—	—	0·7328
27	0·8957	0·8935	0·8629	63	—	—	0·7296
28	0·8902	0·8877	0·8585	64	—	—	0·7265
29	0·8848	0·8820	0·8542	65	—	—	0·7234
30	0·8795	0·8763	0·8500	66	—	—	0·7203
31	0·8742	0·8707	0·8457	67	—	—	0·7173
32	0·8690	0·8652	0·8415	68	—	—	0·7142
33	0·8639	0·8598	0·8374	69	—	—	0·7112
34	0·8588	0·8545	0·8333	70	—	—	0·7083
35	0·8538	0·8491	0·8292				

als Wasser. Von diesem Punkte auf- und abwärts gelten aber 16° Baumé gleich 15° Cartier.

Beck bezeichnet an seinem Aräometer den Punkt mit 0, bis zu dem es in reinem Wasser, mit 30 denjenigen, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 Vol.-Gew. einsinkt. Dreißigstel dieser Länge werden als Grade von 0 auf- und abwärts aufgetragen.

In größeren Fabriken wird es sich entschieden lohnen, die Aräometer für den Betrieb durch Vergleichung mit Normal-Aräometern zu kontrollieren, die die wirklichen spez. Gewichte zeigen und aus einer zuverlässigen Quelle stammen. Wo größere Genauigkeit verlangt wird, muß man die spez. Gewichte auf eine größere Reihe von Spindeln (bis 19) verteilen.

Gustav Müller in Ilmenau suchte dies durch Konstruktion eines „Differential-Aräometers" zu vermeiden, vermittels gläserner Gewichte, wodurch der Wert der Spindelgrade in bestimmter Weise verändert wird (vgl. die Beschreibung des Erfinders P. Fuchs, Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 505; 1898). Die Instrumente dieser Art haben sich aber nicht als brauchbar erwiesen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper bedient man sich der Volumenometer von Schumann (Zeitschr. f. anal. Chem. **23**, 1887; 1884), Michaëlis, Thörner u. a. m. (vgl. später bei der Zementanalyse).

Eine sehr einfache und schnelle Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten geschieht häufig durch Wägen des aus einer genauen Pipette ausfließenden Inhaltes derselben. Selbstverständlich wird man die Flüssigkeit vorher auf die gewünschte Temperatur bringen. Riiber (Chem.-Ztg. **27**, 94; 1903) beschreibt diese altbekannte und ganz selbstverständliche Methode von neuem. Das einzig Neue dabei ist, daß er die Flüssigkeit in der Pipette selbst wägt, die zu diesem Zwecke von der Spitze bis zur Marke im Halse genau 20 ccm faßt (also nicht auf Auslaufen eingestellt ist). Genauere Resultate soll man mittels Pipetten erhalten, die mit einem Weinhold-Dewarschen evakuierten Luftmantel umgeben sind, deren Justierung und Handhabung aber nicht so einfach ist.

Mit dem Namen „Aräo-Pyknometer" bezeichnet Aug. Eichhorn in Dresden ein Instrument zur Bestimmung des spez. Gewichtes kleiner Mengen von Flüssigkeiten (DRP. 49683). Es ist ein Aräometer, welches zwischen seinem Belastungskörper und der Spindel eine mit Glasstöpsel versehene Hohlkugel trägt, die 10 ccm faßt und mit der zu wägenden Flüssigkeit vollständig gefüllt wird. Wenn man nun das Instrument in einen mit destilliertem Wasser von 17,5° C. gefüllten Zylinder taucht, so kann man das spez. Gewicht direkt an der Skala ablesen. Ein ähnliches Pyknometer beschreibt Rebenstorff (Chem.-Ztg. **28**, 889; 1904).

In vielen Industrien sind schon längst spezielle Aräometer im Gebrauche gewesen, wie Alkoholometer, Saccharimeter, Acetometer usw., die z. T. sogar amtlich geeicht werden. Weniger im Gebrauche sind analoge Instrumente für die aräometrische Untersuchung von Mineralsäuren, Alkalien und Salzen. Jetzt werden auch solche, nach den zuverlässigsten Tabellen mit besonderer Sorgfalt angefertigt, von Gustav Müller in Ilmenau in den Handel gebracht (Chem.-Ztg. **22**, 104; 1898). Ausführliche Temperatur-Korrektionstafeln für diese Aräometer (für Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Ammoniak) gibt P. Fuchs (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 745; 1898); weitere Tabellen für eine größere Zahl von Flüssigkeiten und Lösungen (ebenda S. 909). Bei „Schwefelsäure" werden wir die Tabellen der Kais. Normal-Eichungskommission erwähnen.

Allgemeine Vorschriften über Aräometer.

Der II. Internationale Kongreß für angewandte Chemie zu Paris hat nach dem Jahresb. f. chem. Technol. **1896**, 1167 folgende Bestimmungen für Aräometer aufgestellt:

1. Die Skalen enthalten entweder die spez. Gewichte oder Grade nach Baumé, Brix, Balling usw. Die Beziehung dieser Grade auf die spez. Gewichte wird durch eine internationale Kommission festgesetzt.

2. Für Flüssigkeiten von verschiedenen kapillaren Eigenschaften sind tunlichst gesonderte und demgemäß bezeichnete Aräometer zu verwenden; wenn nicht, sind entsprechende Korrekturen vorzunehmen.

3. Die Ablesung soll in der Regel an der Schnittlinie des Flüssigkeitsspiegels mit dem Aräometer stattfinden, ohne Berücksichtigung des dort entstehenden Meniskus (vgl. S. 185, Fig. 59). In undurchsichtigen Flüssigkeiten, wo dies nicht angeht, sollen die Ablesungen eines nicht unter gleichen Bedingungen justierten Aräometers auf eine dem wirklichen Flüssigkeitsstande entsprechende Ablesung reduziert werden.

4. Die Aräometer sollen mit einem Celsius-Thermometer versehen sein, dessen Skala den Eispunkt enthalten muß.

5. Um festzustellen, daß die im Innern des Instruments befindliche Skala ihre Lage nicht ändert, soll an einem Ende des Stengels eine Strichmarke so angebracht werden, daß sie sich mit dem Grenzstrich der Skala deckt.

6. Die Gesamtfehler eines Aräometers sollen nicht mehr als den Betrag des kleinsten Teilabschnittes der Skala ausmachen.

Göckel (Zeitschr. f. angew. Chem., **11**, 867; 1898; **16**, 562; 1903) macht darauf aufmerksam, daß auf den Aräometern nicht nur eine Angabe der Gebrauchstemperatur, sondern auch der Temperatur des zur Vergleichung dienenden Wassers enthalten sein sollte, sowie darüber, ob sich die spezifischen Gewichte auf Normaldruck (76) oder auf den luftleeren Raum (0) beziehen. Die deutsche Normal-Eichungskommission bezieht bei Aräometern die Angaben auf Wasser größter Dichte und Normaldruck, also $\frac{15^0}{4^0}$ (76). Dagegen sind die Senkkörper der Mohr schen(Westphal schen usw.) hydrostatischen Wage fast immer auf $\frac{15^0}{15^0}$ (76) justiert, können also gar nicht mit den amtlich geeichten Aräometern stimmen. Aräometer sollten auch stets den Vermerk tragen, ob die Ablesung in der Ebene des Flüssigkeitsspiegels oder an der höchsten Stelle des kapillaren Wulstes erfolgen solle. Auch Pyknometer sollen immer in obiger Weise genau bezeichnet werden.

Vorschriften der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission über Aräometer.

Von dieser Kommission werden Aräometer, welche die Dichte einer Flüssigkeit, bezogen auf Wasser größter Dichte als Einheit, den Prozentgehalt oder die Grädigkeit einer Flüssigkeit in Graden einer willkürlichen Skala angeben, zur Eichung zugelassen. Die im Reichsgesetzblatte, (Beilage zu Nr. 15; 1907), enthaltenen Vorschriften sollen hier, soweit sie für vorliegendes Werk in Betracht kommen, wiedergegeben werden.

Zulässig sind Aräometer aus durchsichtigem Glase mit und ohne Thermometer. Die Skalen sollen unveränderlich befestigt sein, die Teilstriche sollen in Ebenen liegen, welche zur Achse des Aräometers senkrecht stehen. Beim Eintauchen soll das Aräometer sich lotrecht einstellen. Die Aräometerskala darf

a) bei Dichte-Aräometern nur in 0,001, 0,0005, 0,0002 und 0,0001 Einheiten der Dichte,

b) bei Prozent- und Grad-Aräometern nur in ganze, halbe, fünftel oder zehntel Prozente oder Grade eingeteilt sein. Die Thermometerskala darf nur nach ganzen, halben, fünftel oder zehntel Graden der hundertteiligen Skala (C.) eingeteilt sein. Nebenteilungen irgendwelcher Art sind weder auf der aräometrischen noch auf der thermometrischen Skala zulässig. Die Bezifferung der Skalen muß eindeutig und klar sein.

Die Aufschriften sollen in der Regel auf den Skalen angebracht sein. Die Aufschrift der Aräometerskala soll die Art des Instrumentes und seiner Anwendung unzweideutig kennzeichnen, insbesondere soll sie, falls der Name des Aräometers dies nicht schon kenntlich macht, angeben, für welche Flüssigkeit das Aräometer bestimmt ist, ebenso bei welcher Temperatur (Normaltemperatur) es richtig anzeigen soll. Ist das Aräometer für undurchsichtige Flüssigkeiten bestimmt, so daß die Ablesung nur an der oberen Begrenzung des Flüssigkeitswulstes erfolgen kann, so soll die Aufschrift einen entsprechenden Hinweis erhalten, z. B. „Ablesung am Wulstrande", „Ablesung oben", „obere Ablesung" oder ähnlich.

Die Abweichungen der Angaben von der Richtigkeit dürfen an der Aräometerskala höchstens betragen:

a) Bei den Prozent- und Grad-Aräometern, je nachdem die Aräometerskale eingeteilt ist in

ganze	Prozente / Grade	. . . . . 0·4	Prozent / Grad
halbe	Prozente / Grade	. . . . . 0·25	Prozent / Grad
fünftel	Prozente / Grade	. . . . . 0·15	Prozent / Grad
zehntel	Prozente / Grade	. . . . . 0·1	Prozent / Grad.

b) Bei den Dichte-Aräometern: in der Regel den Wert eines kleinsten Teilabschnittes, soweit nicht die besonderen Vorschriften abweichende Bestimmungen enthalten.

Besondere Vorschriften.

Alkoholometer.

Zulässig sind nur Thermo-Alkoholometer, deren Stengel kreisförmigen Querschnitt haben, welche bei der Temperatur 15° den Alkoholgehalt weingeistiger Flüssigkeiten, einschließlich des denaturierten Branntweins, in Gewichtsprozenten angeben. Die Länge eines ganzen Prozents auf der Alkoholometerskala muß bei einer Einteilung in halbe Prozente mindestens 2 mm, bei einer Einteilung in ganze oder fünftel Prozente mindestens 4 mm und bei einer Einteilung in zehntel Prozente mindestens 6 mm betragen.

Saccharimeter.

Zulässig sind Saccharimeter, welche bei zuckerhaltigen Lösungen den Gehalt an reinem Zucker in Gewichtsprozenten angeben. Die Länge eines ganzen Prozents auf der Saccharimeterskala muß bei einer Teilung in ganze, halbe oder fünftel Prozente mindestens 4 mm, bei einer Teilung in zehntel Prozente mindestens 6 mm betragen.

Aräometer für Mineralöle.

Zulässig sind Aräometer für Mineralöle, deren Stengel kreisförmigen Querschnitt haben müssen, welche bei 15° die Dichte angeben. Die Skala darf keine Dichteangaben unter 0,61 und keine über 0,99 enthalten. Die Abweichungen von der Richtigkeit dürfen an der Aräometerskala in dem Dichtebereich 0,83 bis 0,99 höchstens eine ganze Einheit des kleinsten Teilabschnitts, in dem Dichtebereich 0,61 bis 0,829 höchstens eine halbe Einheit des kleinsten Teilabschnitts, jedoch bei Teilungen in 0,0002 und 0,0001 eine ganze Einheit betragen.

Aräometer für Schwefelsäure.

Zulässig sind Aräometer, welche in schwefelsäurehaltigen Flüssigkeiten den Gehalt an reiner Schwefelsäure in Gewichtsprozenten, und zwar innerhalb des Bereichs von 0 bis 97 % angeben.

Aräometer nach Dichte.

Zulässig sind Aräometer nach Dichte für:

	innerhalb d. Dichtebereichs
a) Schwefelsäure	von 1,00 bis 1,85
b) Salpetersäure	1,00 - 1,55
c) Salzsäure	1,00 - 1,25
d) Natronlauge	1,00 - 1,55
e) Glycerin	1,00 - 1,30

	innerhalb d. Dichtebereichs
f) Kochsalzlösung	1,00 bis 1,23
g) Ammoniak	0,85 - 1,00
h) Seewasser	1,00 - 1,04
i) Milch (nur für obere Ablesung)	1,015 - 1,04
k) Rosmarinöl	0,89 - 0,93
l) Branntwein	0,79 - 1,00

Aräometer nach Baumé-Graden.

Zulässig sind Aräometer, welche bei der Temperatur 15° die Baumé-Grade angeben von

	innerhalb d. Bereichs
a) Schwefelsäure	von 0 bis 70 Grad
b) Salpetersäure	0 - 50 -
c) Salzsäure	0 - 30 -
d) Farb- und Gerbstoffauszügen (nur für obere Ablesung)	0 - 30 -
e) Kochsalzlösung	0 - 30 -

Die Grade Baumé sollen mit der zugehörigen Dichte bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°, durch die Formel verbunden sein:

$$n = 144{,}3 - \frac{144{,}3}{S_{15/15}}$$

wo n die Grade Baumé, $S_{15/15}$ die zugehörige Dichte bezeichnet.

VI. Zug- und Druckmessung.

(Manometer und Anemometer.)

Die Aufgabe, in einem Gasstrome den Druck zu messen, unter welchem er steht, wird in der Technik sehr häufig gestellt. Wir beschäftigen uns hier nicht mit der Messung hoher Drucke (oder Minderdrucke), die in die Maschinenbaulehre gehört, sondern nur mit derjenigen kleiner Druckdifferenzen, wie sie bei Kaminen, Gasgeneratoren, in Schwefelsäurekammern und bei andern technischen Operationen häufig vorkommen[1]). Oft läßt sich eine solche Operation nur durch ständige Messungen dieser Art rationell führen. Entweder begnügt man sich mit der Beobachtung der am Instrumente auftretenden Unterschiede im Druck, oder man gründet darauf eine Berechnung der Geschwindigkeit des Gasstromes und der in einer bestimmten Zeit durch das System hindurchgehenden Gasmengen.

[1]) Über die Beurteilung der Verbrennungsvorgänge in Feuerungsanlagen durch Zugmessung berichtet Dosch (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde 2, 392, 421; 1907). Über Zugmessung in Schwefelsäurekammern siehe Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, 3. Aufl., I. Bd., S. 492; 1903.

Instrumente, welche einfach statische Druckunterschiede zwischen zwei benachbarten Räumen, gewöhnlich zwischen dem Innern eines Apparates und der atmosphärischen Luft, messen, nennt man Manometer. Wenn sie dynamische Unterschiede messen, also die Gasgeschwindigkeit direkt angeben, so nennt man sie Anemometer. Von letzteren betrachten wir nur diejenigen, welche auf dem Manometerprinzip begründet sind, und überlassen die Theorie des Gegenstandes den Lehrbüchern der Physik und Mechanik.

Die einfachsten und für manche Zwecke schon hinreichenden Manometer für kleine Druckunterschiede sind gläserne U-Röhren, Fig. 60, mit Maßstab C, deren einer Schenkel A durch das Rohr D, welches die Wand E durchbricht, in das Innere des jenseits herrschenden Gasstromes hineinragt, während B nach der äußeren Luft hin offen ist. Wenn der Druck auf der linken Seite stärker ist als auf der rechten, so wird die Flüssigkeit in B höher stehen, im umgekehrten Falle diejenige in A.

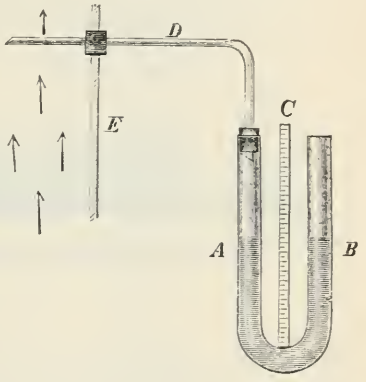


Fig. 60.

Manometer mit senkrechter Röhre, wie das in Fig. 60 gezeichnete, sind zu wenig empfindlich für Zugmessungen, da z. B. einer Wasserdruckhöhe von 0,1 mm schon eine Zuggeschwindigkeit von 1,23 m per Sekunde entspricht. Das einfachste Mittel, um die Messungen so kleiner Druckunterschiede genauer zu machen, ist das von Péclet angewendete Manometer mit geneigter Seitenröhre, Fig. 61 (a. f. S.). Es besteht aus einem weiten Gefäß A, an das sich ein schwach geneigtes Seitenrohr B mit einer ihm parallel laufenden Skala anschließt. Das zur Befestigung beider dienende senkrechte Brett ist auf einem mit Stellschrauben versehenen horizontalen Brette befestigt, und die Wasserwage C dient zur genauen Einstellung ins Niveau, worauf der Winkel, den B mit der Horizontalen bildet, leicht zu bestimmen ist. Die Flüssigkeit (Wasser oder wegen der viel geringeren Reibung besser Alkohol) nimmt in B einen sehr langen Meniskus an, dessen Krümmung bei einem Rohrdurchmesser von 2—3 mm sich senkrecht zur oberen Wölbung des Rohres stellt, so daß man sehr leicht ablesen kann. Bei einer Neigung des Rohres von $^1/_{25}$ zeigt jedes mm an der geneigten Röhre eine Druckdifferenz von 25 mm Höhe in A an. Da man an der Skala $^1/_2$ mm ablesen kann, so kann man leicht Drucke von nur 0,02 mm messen.

Man wendet viel lieber Alkohol an, weil dieser weit schneller als Wasser zu seiner ursprünglichen Lage zurückkehrt. Natürlich muß man die Drucke entsprechend dem spez. Gewichte des Alkohols korrigieren. Bei Alkohol von 0,800 spez. Gew. z. B. entspricht 1 mm nur 0,8 mm Wasserdruck bzw. 1,25 mm gleich 1 mm Wasserdruck.

Vor jeder Ablesung muß man durch Neigen des Instrumentes das Innere des Rohres B oberhalb der Flüssigkeit befeuchten.

Da die Reduktion der Ablesungen auf Vertikaldruck durch die Neigung von B nur dann mit der Wirklichkeit übereinstimmt, wenn die Röhre B eine absolut richtige innere obere Wölbung hat, was bei Glasröhren selten zutrifft, so ist es vorzuziehen, das Gefäß B so zu wählen, daß man seinen inneren Durchmesser genau messen kann, und die Skala auf B empirisch zu graduieren, indem man mittels einer Pipette hintereinander bestimmte gleiche Mengen Flüssigkeit eingießt und die Stellung in B notiert. Da man leicht berechnen kann, um welche Höhe die Flüssigkeit in A bei jeder Pipettenfüllung gestiegen ist, so ergibt sich die Multiplikation dieser Größe auf der Skala von B durch die Beobachtungen.

Es kommt viel darauf an, an welcher Stelle des Gaskanals das diesen mit dem Manometer verbindende Rohr steht, und in welchem

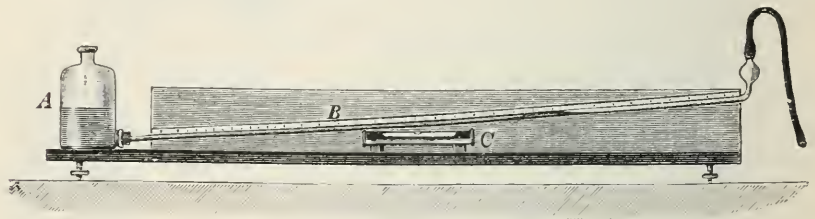


Fig. 61.

Winkel zur Gasrichtung. Der statische Druck wird nur dann richtig abgelesen werden, wenn die Mündung des Verbindungsrohres senkrecht auf der Richtung des Gasstromes steht (wie in Fig. 60). Der Druck ist aber ein verschiedener an verschiedenen Stellen des Querschnittes der Gasleitung.

In gleicher Weise wie die beschriebenen Manometer sind die Zugmesser von Scheurer-Kestner, Aron und Krell konstruiert.

Auf anderem Wege sucht denselben Zweck einer genaueren Ablesung der Drucke das Differential-Manometer zu erreichen. Eine Form desselben ist der Segersche Zug- und Druckmesser, Fig. 62 (zu haben bei der Redaktion der Tonindustriezeitung, Berlin).

Ein aus einem kalibrierten Glasrohr gebildetes U-Rohr A läuft an seinen oberen Enden in zwei gleich weite größere Glasröhren B und C aus. Die kommunizierende Röhre $B\,A\,C$ ist auf einem Brett befestigt, welches außerdem eine mit dem einen Schenkel parallel liegende, durch Schlitze $a\,a$ und Stellschrauben $b\,b$ verstellbare Skala D trägt. Die kommunizierende Röhre ist mit zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten von nahezu gleichem spezifischen Gewicht derart gefüllt, daß ihre Berührungsstelle in der Nähe des Nullpunktes der Skala liegt.

Als Flüssigkeiten zur Füllung können verwendet werden: Wasser und Anilinöl, oder Solaröl und verdünnter Weingeist, von denen je eine Flüssigkeit am besten gefärbt wird. Der Apparat wird in der Nähe der Beobachtungsstelle an die Wand gehängt und bei Messung eines Überdruckes über die Atmosphäre der mit einem Pfropfen und Glasrohr versehene Schenkel *B*, bei Messung eines Niederdruckes aber der Schenkel *C* durch Kautschuk-, Glas- oder Metallröhren in Ver-

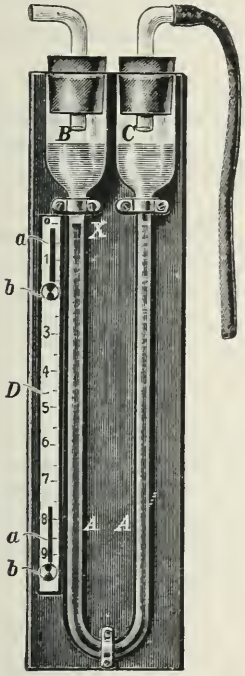


Fig. 62.

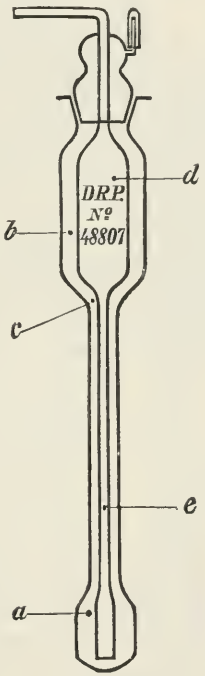


Fig. 63.

bindung mit dem Raum gebracht, in dem die Druckdifferenz beobachtet werden soll. Der andere Schenkel kommuniziert mit der Atmosphäre.

Ist der Apparat senkrecht angebracht und die Skala durch Verschieben in ihren Schlitzen so gestellt, daß ihr Nullpunkt auf die Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten fällt, und wird der eine Schenkel mit einem Feuerzuge, einer Gas- oder Windleitung usw. in Verbindung gebracht, so wird eine geringe Niveauverschiebung der Flüssigkeiten in den beiden weiteren Gefäßen *B* und *C* herbeigeführt. Die Niveauverschiebung wird in vergrößertem Maßstabe markiert durch eine Verschiebung der Berührungsstelle der beiden sich nicht mischenden Flüssigkeiten in der engen Röhre *A*, und zwar im Verhältnis der Querschnitte des weiteren Gefäßes und der engeren Röhre.

Es sei beispielsweise das Querschnittsverhältnis der Röhre A und der Gefäße B und C wie 1 : 20; dann wird eine Senkung des Flüssigkeitsspiegels in B um 1 mm eine Verschiebung des Punktes x um 20 mm herbeiführen, so daß sehr geringe Niveaudifferenzen deutlich sichtbar gemacht werden können.

Die Teilung der am Apparate angebrachten Skala ist entweder für relative Vergleiche eine empirische oder aber für genauere Messungen auf Wasserdruck in Millimetern bezogen. Der Abstand der Teilstriche berechnet sich in letzterem Falle aus den Querschnittsverhältnissen der Röhre A und der Gefäße B und C und den spezifischen Gewichten der zur Füllung benutzten Flüssigkeiten.

Der Apparat ist um so empfindlicher und genauer, je größer das Verhältnis des Querschnitts der oberen Gefäße zu dem der engeren kommunizierenden Röhre ist, und je weniger die spezifischen Gewichte der zur Füllung verwendeten Flüssigkeiten voneinander abweichen.

Auf demselben Prinzip beruht das Differentialanemometer von A. König (zu beziehen von Dr. H. Geißlers Nachfolger Fr. Müller in Bonn), Fig. 63. Hier sind die beiden Rohrschenkel konzentrisch ineinander angeordnet, was die Ablesung erleichtert. Es wird eine weiße (Mineralöl) und eine rote (gefärbter Alkohol) Flüssigkeit beigegeben. Die Füllung erfolgt, indem man den inneren Glaskörper entfernt, mittels einer Pipette, ohne Berührung der Wände, ca. 10 cm der roten Flüssigkeit einführt, bis sie bei a steht, und dann die farblose Flüssigkeit vorsichtig, ohne die rote aufzurühren, bis b daraufschichtet. Nun führt man das innere, außen mit Gummischlauch versehene Glasrohr bis c ein, saugt, bis die helle Flüssigkeit bis d aufgestiegen ist, hält die Saugöffnung mit der Zunge verschlossen, schiebt das innere Rohr vollständig ein und gibt dann die Öffnung frei. Zur Einstellung auf die Marke bläst man vorsichtig oben hinein, bis ein paar Tropfen der farblosen Flüssigkeit unten in die rote austreten, beobachtet, ob die Grenze (Marke) zwischen beiden bei e steht, und setzt das Einblasen fort, bis dies erreicht ist. Sollte die Grenze zu hoch gekommen sein, so muß man die innere Röhre bis e herausziehen, wieder durch Ansaugen auf $^3/_4$ füllen und wie bei der Neufüllung verfahren. Die genaue Einstellung auf den Nullpunkt der Skala erfolgt nach dem Einstellen in das Stativ durch Verschiebung eines Knopfes. Das Instrument, so wie auch die Reserve-Flüssigkeiten dürfen nie dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden. Eine etwaige Reinigung des Apparates ist durch Ausspülen mit konzentrierter Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und sorgfältiges Trocknen auszuführen. Da die Marke mit der Temperatur steigt oder fällt, so muß man sie jedesmal vor einer Beobachtung auf 0 einstellen; am besten schaltet man vorher einen Dreiweghahn ein, der für gewöhnlich so steht, daß die äußere Luft mit dem Inneren des Apparates kommuniziert, also die Marke auf 0 steht, stellt für jede Beobachtung durch Vierteldrehung des Hahnes die Verbindung mit dem zu untersuchenden Raum her und stellt den Hahn dann wieder

gleich zurück. Dieses Instrument bewährt sich beim Gebrauche recht gut und ist sogar bequemer als das von Seger.

Ähnlich konstruiert ist der Zugmesser von Rabe (s. Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 422; 1907). Der Apparat kann durch Betätigung eines Umschalthahnes als Zug- oder Unterdruckmesser und als Zugunterschiedmesser verwendet werden.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht der Gasmesser von Langen, modifiziert von Lux (J. f. Gasb. **33**, 217; 1890 und **34**, 288; 1891), nämlich darauf, daß bei kommunizierenden Röhren von ungleichem Querschnitte bei einer Störung des Gleichgewichtes durch einseitigen Druck die Fall- bzw. Steighöhen sich umgekehrt verhalten wie die Querschnitte. Bei großen Unterschieden in den Querschnitten kann man die Änderung in dem weiten Rohre außer Betracht lassen und die Druckhöhe nur in dem engen Rohre messen. Fr. Lux in Ludwigshafen liefert 5 Abänderungen für niedere und höhere Drucke und für Zug. Das Instrument (Fig. 64) ist sehr bequem, aber für ganz feine Druckunterschiede nicht berechnet.

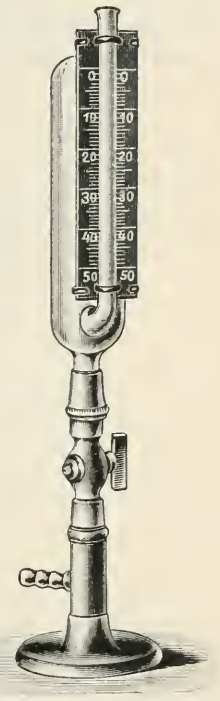


Fig. 64.

Zugmesser und Zugdifferenzmesser mit selbsttätiger Schreibvorrichtung nach dem System Dürr-Schultze (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 424; 1907) sind vielfach in Anwendung.

Aus dem vom Manometer angezeigten Drucke kann man auch die Geschwindigkeit des Gasstromes berechnen. Nach Péclet (Ser, Physique industrielle I, 249) ist die Formel für die Geschwindigkeit eines Gasstromes bei schwachen Überdrucken E:

$$V = 396\,\varphi \sqrt{\frac{E}{E+B}\,\frac{1+at}{\delta}},$$

wo E die Wasserdruckhöhe im Manometer B gleich der dem Barometerstand b entsprechenden Wasserhöhe (also $13{,}59\,b$), t die Temperatur und δ die Dichte des Gases ist. Der Wert φ ändert sich nach der Form der Ausströmungsöffnung.

Beispielsweise ist für atmosphärische Luft bei 0° und einem Barometerstand von 760 mm (also $B = 10{,}334$ m) die Geschwindigkeit V bei folgenden Werten von E (in Metern):

E	1	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001 m
V	117,61	38,763	12,283	3,895	1,232	0,38952 m

Also bringt $^1/_{100}$ mm Überdruck schon eine Geschwindigkeit von fast 0,4 m per Sekunde hervor.

Für Löcher in dünnen Wänden ist $\varphi = 0{,}65$, für zylindrische Ausströmungsöffnungen = 0,83, für konvergierende konische Öffnungen je nach dem Winkel 0,83 bis 0,65, für sich erst ein wenig kontrahierende, dann nach außen erweiternde konische Öffnungen bei den folgenden Winkeln α (Fig. 65):

Wert von α	0^0	1^0	3^0	5^0	7^0	9^0	20^0	30^0	50^0
- - φ	1,00	1,24	1,70	2,25	2,45	1,95	1,30	1,18	1,05

Das Maximum liegt also bei 7^0 und ist viermal so groß wie die Ausströmungsgeschwindigkeit aus einer Öffnung in einer dünnen Wand.

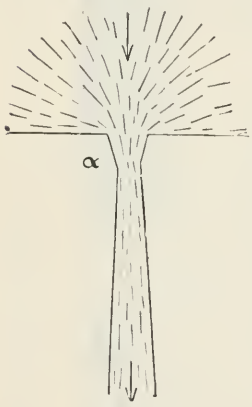


Fig. 65.

Für den uns am meisten interessierenden Fall, wo wir ein Manometer anwenden, das sich durch ein zylindrisches Verbindungsrohr in das Innere eines Gasstromes mit einer zu dessen Richtung senkrecht stehenden Mündung fortsetzt, können wir $\varphi = 1$ setzen, d. h. die oben in m ausgedrückten Geschwindigkeiten direkt annehmen. Immerhin ist zu beachten, daß die Geschwindigkeit an verschiedenen Stellen des Gaskanal-Querschnittes sehr ungleich ist, und wir durch mehrfache Änderung der Stellung des Rohres *D* (Fig. 60, S. 195), d. h. Hinein- und Hinausschieben desselben, einen mittleren Wert zu ermitteln suchen müssen, wenn wir die Menge der bewegten Gasmasse durch Multiplikation der Geschwindigkeit des Gases mit dem Querschnitt des Gaskanals ermitteln wollen.

Das dynamische Prinzip der Druckdifferenzmessung wird nach Péclet in der Art ausgeübt, daß man beide Schenkel des Manometers mit dem Gasstrome in Berührung bringt, aber die Mündung des einen Verbindungsrohres senkrecht zur Zugrichtung, die andere durch eine Umbiegung parallel in derselben Richtung gehen läßt. Man mißt also hier nicht den Unterschied des Druckes gegenüber dem der atmosphärischen Luft, sondern denjenigen zwischen dem statischen und dynamischen Drucke innerhalb des Gasstromes selbst, was eine sehr feine Messung ergibt und zur direkten Ermittelung der Geschwindigkeit des Gasstromes dienen kann. Für diesen Zweck hat Fletcher ein Anemometer konstruiert, das von Lunge verbessert und vereinfacht worden ist (Fig. 66)[1]). Vermittels eines Korkes sind zwei Glas- oder Messingröhren *a* und *b* luftdicht in ein entsprechendes Loch des Kanales oder Schornsteines, in welchem man die Geschwindigkeit des Gasstromes messen will, eingeführt, so daß ihre Enden um ein

[1]) Zu haben bei Mechaniker P. Hermann, Zürich.

geringes weniger als ein Sechstel des Durchmessers des Kanales von dessen innerer Wandung ab zu stehen kommen. Das gerade endende Rohr *a* muß möglichst senkrecht zur Zugrichtung stehen; das Rohr *b* muß so stehen, daß der Gasstrom in dessen gekrümmtes Ende gerade hineinbläst. Diese Röhren kommunizieren mittels Kautschukschläuchen mit dem U-Rohr *c d*, welches halb mit Äther gefüllt ist. Der Luftstrom bewirkt in *a* eine Luftverdünnung durch Ansaugen, in *b* eine Verdichtung durch Hineinblasen; folglich steigt der Äther in *c* und sinkt in *d*. Die Niveau-Differenz der Äthersäulen in *c* und *d* wird mittels einer Millimeter-Skala und eines Nonius gemessen. Wenn man das Umschaltungsstück *e* um 180° dreht, kommt *a* in Kommunikation mit *d* und *c* mit *b*; jetzt soll eine Niveau-Differenz in entgegengesetzter

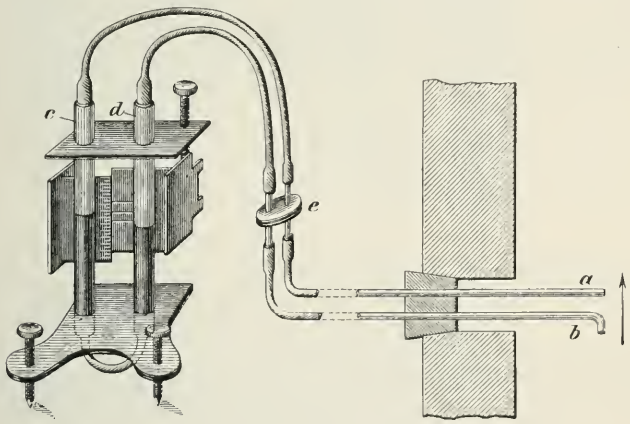


Fig. 66.

Richtung, aber genau gleich der zuerst beobachteten, entstehen, was zur Kontrolle der Beobachtung dient.

Die nachstehenden Tabellen (S. 202) dienen zur Berechnung der Zuggeschwindigkeit aus den am Anemometer gemachten Ablesungen.

VII. Wärmemessung.[1])

Die Temperaturangaben für technische Zwecke werden auf dem Kontinent von Europa wohl nur mehr in Graden Celsius gemacht, während die Techniker in England und den Vereinigten Staaten sich

[1]) Zusammenfassende Darstellungen über Wärmemessung finden sich in: Le Chatelier et Boudouard, Mesure des Températures élevées (1900); „Chemische Technologie der Brennstoffe" v. Ferd. Fischer; „Instrumente zur Messung der Temperatur für technische Zwecke" von O. Bechstein (1905); ferner in kleineren Abhandlungen, von denen zitiert sein mögen: „Messung hoher Temperaturen", Gray (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 1192; 1904; „Über Messungen

I. Tabelle zur Reduktion der am Äther-Anemometer beobachteten Niveau-Differenzen auf Zuggeschwindigkeit.

Die Spalte a enthält die beobachtete Niveau-Differenz in mm, b die Zuggeschwindigkeit in Metern, bei einer Schornsteintemperatur von 15° (reduziert aus der in Lunges Sodaindustrie I, 495 ff., in englischem Maß gegebenen Tabelle).

a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m
0·1	0·575	1·4	2·040	2·7	2·833	5·0	3·855	10·0	5·452	19·0	7·515
0·2	0·771	1·5	2·111	2·8	2·885	5·2	3·931	10·5	5·586	20·0	7·710
0·3	0·944	1·6	2·181	2·9	2·935	5·4	4·006	11·0	5·718	21	7·900
0·4	1·090	1·7	2·248	3·0	2·986	5·6	4·080	11·5	5·846	22	8·086
0·5	1·205	1·8	2·313	3·2	3·077	5·8	4·152	12·0	5·972	23	8·268
0·6	1·341	1·9	2·376	3·4	3·179	6·0	4·223	12·5	6·095	24	8·446
0·7	1·442	2·0	2·438	3·6	3·271	6·5	4·395	13·0	6·216	25	8·620
0·8	1·560	2·1	2·498	3·8	3·361	7·0	4·561	13·5	6·334	30	9·443
0·9	1·636	2·2	2·557	4·0	3·448	7·5	4·721	14·0	6·450	35	10·199
1·0	1·724	2·3	2·615	4·2	3·569	8·0	4·876	15·0	6·677	40	10·903
1·1	1·808	2·4	2·671	4·4	3·616	8·5	5·026	16·0	6·896	45	11·565
1·2	1·889	2·5	2·726	4·6	3·698	9·0	5·172	17·0	7·108	50	12·190
1·3	1·966	2·6	2·779	4·8	3·777	9·5	5·314	18·0	7·314		

II. Tabelle zur Korrektur der bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen der Zuggeschwindigkeit.

In der Spalte a ist die im Schornstein herrschende Temperatur, in b die Zahl angegeben, mit welcher man die in der Spalte b der Tabelle I. gefundene Zahl multiplizieren muß, um die wirkliche Geschwindigkeit des Gasstromes zu ermitteln.

a t° C	b	a t° C	b	a t° C	b	a t° C	b	a t° C	b	a t° C	b
— 10	1·046	18	0·995	42	0·956	66	0·922	140	0·835	260	0·735
— 5	1·036	20	0·991	44	0·953	68	0·919	150	0·825	270	0·728
0	1·027	22	0·988	46	0·950	70	0·916	160	0·815	280	0·721
2	1·022	24	0·985	48	0·947	75	0·912	170	0·806	290	0·715
4	1·020	26	0·981	50	0·944	80	0·903	180	0·797	300	0·709
6	1·016	28	0·978	52	0·941	85	0·899	190	0·788	320	0·697
8	1·012	30	0·975	54	0·938	90	0·890	200	0·780	340	0·685
10	1·009	32	0·972	56	0·935	95	0·884	210	0·772	360	0·676
12	1·005	34	0·968	58	0·933	100	0·878	220	0·764	400	0·654
14	1·003	36	0·965	60	0·930	110	0·867	230	0·756	450	0·631
15	1·000	38	0·962	62	0·927	120	0·856	240	0·749	500	0·603
16	0·998	40	0·959	64	0·924	130	0·845	250	0·742		

---

von höheren Temperaturen in der Technik", Rabe (Chem.-Ztg. **28**, 39; 1904); „Apparate und Methoden zur Messung hoher Temperaturen", Bronn (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 462; 1905); „Temperaturmessung für industrielle Zwecke", Barnes, Mc. Donald und Mc. Gill (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 661; 1908).

noch allgemein des Thermometers von Fahrenheit bedienen. Zur Umrechnung der Thermometergrade nach Celsius (C), Réaumur (R) und Fahrenheit (F) dienen folgende Gleichungen:

$$x\,^{0}C = \frac{4}{5}\,y\,^{0}R; \qquad x\,^{0}R = \frac{5}{4}\,y\,^{0}C;$$

$$x\,^{0}C = \left(\frac{9}{5}\,y + 32\right)^{0}F; \qquad x\,^{0}R = \left(\frac{9}{4}\,y + 32\right)^{0}F;$$

$$x\,^{0}F = (y - 32)\cdot\frac{5}{9}\,^{0}C; \qquad x\,^{0}F = (y - 32)\frac{4}{9}\,^{0}F.$$

Wir können für unsere Darstellung die Wärmemessung einteilen in Thermometrie und Pyrometrie. Die erstere umfaßt Temperaturen, die noch mit dem Quecksilberthermometer gemessen werden können, die letztere die darüber liegenden. In neuester Zeit kann der Technik auch die Aufgabe gestellt werden, so niedrige Temperaturen zu messen, daß Quecksilber- oder Weingeistthermometer dafür ausgeschlossen sind.

I. Thermometer.

Für thermometrische Zwecke bedient man sich in der Technik so gut wie ausschließlich der Quecksilberthermometer, seltener der nur für Temperaturen bis ca. 50° brauchbaren und dabei nicht genauen Weingeistthermometer. Mit gewöhnlichen Quecksilberthermometern kann man höchstens bis 300° arbeiten, zuverlässig nur bis 280°, da in der Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers (360°) die ohnehin unvermeidliche Veränderung des Glasgefäßes zu stark wird. Doch kann man vermittelst Füllung des oberen Raumes mit Stickstoff oder Kohlendioxyd namentlich wenn dies unter Druck geschieht, und durch Auswahl passender Glassorten (Jenaer Borosilikatglas Nr. 59), Quecksilberthermometer herstellen, die man sogar bis 550° brauchen kann, und die trotz ihres hohen Preises und ihrer Zerbrechlichkeit in Fabriken vielfach in Gebrauch sind. Ihr bestes Anwendungsgebiet liegt zwischen 300 und 500°. Siebert (Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 158; 1904) beschreibt Quecksilberquarzthermometer, die mit auf 60 Atmosphären komprimiertem Stickstoff gefüllt, bis 720° brauchbar sind. Die Skala besteht aus Nickelstahl.

Übrigens kann man sehr lange Thermometer in aufrechter Stellung, bei denen die hohe Quecksilbersäule entsprechenden Druck ausübt, bis 360° und darüber benutzen. So unterliegt die Benutzung von Thermometern mit einer Fadenlänge über 1½ m bis 400° keinen Bedenken.

Die Herstellung der Thermometer wird hier nicht beschrieben, da die Instrumente von den Chemikern doch immer käuflich bezogen werden. Auch ihre Prüfung nach physikalischen Methoden wird in technischen Laboratorien kaum vorgenommen; man kann sich damit begnügen, ein oder mehrere in der physikalischen Reichsanstalt geprüfte Thermometer anzuschaffen und die für den praktischen Gebrauch bestimmten In-

strumente damit zu vergleichen. Bei Thermometern, die längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt waren, ist dies allerdings sehr nötig. Auch auf Korrekturen für den nicht erwärmten Teil der Skala läßt man sich in Fabriken meist nicht ein. Die zur Ablesung t hinzuzufügende Korrektur ist gegeben durch: $n \times a\,(t - t_0)$. n beträgt für gewöhnliches und Jenaer Thermometerglas Nr. 16 0,000157, für Jenaer Thermometerglas Nr. 59 0,000163. a ist die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens, t_0 die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens, die durch Messung mit Hilfe eines kleinen Hilfsthermometers in der Hälfte des herausragenden Fadens ermittelt wird.

K ü h n (Chem.-Ztg. **27**, 54; 1903) und B r o n n (ebenda **28**, 39; 1904) machen darauf aufmerksam, daß für Fabrikgebrauch bestimmte bis 550° gehende Thermometer, die häufig mehrere Meter lang sind, für eine bestimmte Eintauchtiefe justiert und nur für diese gebraucht werden sollten. Sie können nach längerem Gebrauche bis 30° zu hoch oder um 50—200° zu tief zeigen — ersteres, wenn sie nicht nach der Anfertigung genügend künstlich „gealtert" waren, das Quecksilbergefäß sich also zusammengezogen hat, letzteres, wenn sich das Glas aufgeblasen hat. Dies kann bei unrichtiger Eintauchtiefe durch Überhitzung des Glases geschehen, die man nicht bemerkt, weil eben eine ganz falsche Temperatur angezeigt wird. Bei Temperaturen über 500° sollte stets Jenaer Verbrennungsröhren-Glas und eine bestimmte Eintauchtiefe vorgeschrieben werden. Will man Thermometer auf andere Eintauchtiefen verwenden, so muß man eine entsprechende Faden-Korrektur anbringen.

Für technische Zwecke muß man häufig besondere Formen von Thermometern herstellen lassen, namentlich solche, bei denen das Gefäß von dem die Skala tragenden Teile ziemlich weit entfernt ist; auch gebogene Röhren, Winkelthermometer u. dgl. müssen öfters angewendet werden. Das Gefäß und die Röhre müssen öfters durch Umhüllung gegen mechanische Beschädigungen oder Springen durch plötzliche Erhitzung geschützt werden. Wenn dies durch ein durchbrochenes Metallrohr u. dgl. geschehen kann, so wird das Thermometer in Flüssigkeiten immer noch die Temperatur annähernd richtig angeben; wenn man aber ein nicht durchbrochenes Schutzrohr anwenden muß, so wird die angezeigte Temperatur immer zu niedrig sein, selbst wenn man, wie dies immer geschehen sollte, den leeren Raum des Schutzrohres mit Quecksilber, Kupferspänen oder, weniger gut, mit Mineralöl u. dgl. anfüllt. Umwicklung des in den erwärmten Raum hineinragenden Teiles mit Asbestschnur gewährt einigen mechanischen Schutz, macht aber das Thermometer viel weniger empfindlich.

W e i n h o l d macht die sehr zweckmäßige Empfehlung, in zweifelhaften Fällen sich durch Einführung eines Stückchens Blei an den Ort, wo das Thermometergefäß zu stehen kommen soll, davon zu überzeugen, daß die Temperatur nicht zu hoch für ein Quecksilberthermometer ist, d. h. unter dem bei 323° liegenden Schmelzpunkt des Bleies. Das eingeführte Stück Blei darf auch nach längerer Zeit noch keine Erweichung an den Rändern zeigen.

Weinhold empfiehlt ferner in Fällen, wo man nicht jeden Augenblick eine Ablesung vornehmen oder kleine rasch verlaufende Schwankungen beobachten muß, die Anwendung eines Hilfskörpers, Fig. 67, aus Gußeisen oder Kupfer mit schräg eingebohrter Höhlung *h* und durchbohrtem Knopf *k*, den man an einem durch den Knopf gesteckten Draht durch eine passende Öffnung in den betreffenden Zugkanal u. dgl. einführt, nachdem man die Höhlung *h* zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt hat. Man läßt ihn 10—15 Minuten an dem betreffenden Orte, zieht ihn rasch heraus und senkt sofort ein vorher nahe auf die richtige Temperatur angewärmtes kleines Thermometer in die Höhlung *h*. Die Ablesung geschieht, sobald das Thermometer auf seinen höchsten Punkt gestiegen ist und wieder zu fallen beginnt.

Über ein Quecksilberthermometer mit selbsttätiger Registrierung berichtet Dosch (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 450; 1907), als Fernthermometer ausgebildete Quecksilberthermometer der Firma G. A. Schultze-Charlottenburg, sind Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 169; 1907 beschrieben.

Fig. 67.

Quecksilberthermometer ohne Glas sind für technische Zwecke konstruiert worden. Hierher gehören besonders die in den verschiedensten Ausführungsformen gebauten stählernen Quecksilber-Feder-Thermometer von Schäffer & Budenberg, ähnliche Konstruktionen sind von Zabel & Co., Magdeburg und von Steinle & Hartung, Quedlinburg, ausgeführt worden. Das Prinzip der Instrumente beruht darin, daß das in einem Behälter *a* (Fig. 68) befindliche Quecksilber bei der Erwärmung sich ausdehnt, durch die entstandene Volumausdehnung wird eine Druckerhöhung hervorgerufen, welche eine ähnlich den Bourdonfedern konstruierte Metallfeder *c*, wie sie bei Manometern in Gebrauch sind, durchbiegt. Diese Durchbiegung wird auf ein Zeigerwerk übertragen. Diese Thermometer müssen von Zeit zu Zeit durch einen Druckregler justiert werden, ihr Meßbereich geht von — 20° bis + 150° C, bei Füllung des oberen Teils der Bourdonfeder mit Stickstoff von + 50° bis 500° C. Durch Anwendung einer biegsamen Leitung aus Stahlkapillarrohren können diese Instrumente für Fernablesung (bis 50 m), durch Montierung einer entsprechenden Schreibvorrichtung als selbstregistrierende Instrumente gebaut werden.

II. Pyrometer.

Für die Pyrometrie sind hauptsächlich folgende Verfahren in praktischem Gebrauche:

A. Bis höchstens 550° kann man nach S. 203 noch Quecksilberthermometer verwenden, welche besonders lang oder unter Druck mit Stickstoff gefüllt sind.

Analog sind die statt des Quecksilbers mit einer leichtflüssigen Legierung von Kalium und Natrium gefüllten Thermometer, die aber recht teuer und dabei sehr zerbrechlich sind.

B. Die Ausdehnung fester Körper wird namentlich in Form von Metall-Pyrometern benutzt. Eines der am meisten, namentlich in England, verwendeten und bis 900° brauchbaren ist dasjenige von Gauntlett & Desbordes (von Schäffer & Budenberg, Magdeburg, zu beziehen), bei dem der Unterschied in der Ausdehnung eines schmiedeeisernen und eines kupfernen Rohres beobachtet wird. Häufig benutzt man eine Kombination von Graphit (der als nicht durch Wärme ausdehnbar angesehen wird) und Metall, wie bei dem in Deutschland früher am meisten verbreiteten Graphitpyrometer von Steinle & Hartung, das bis 1200° graduiert ist.

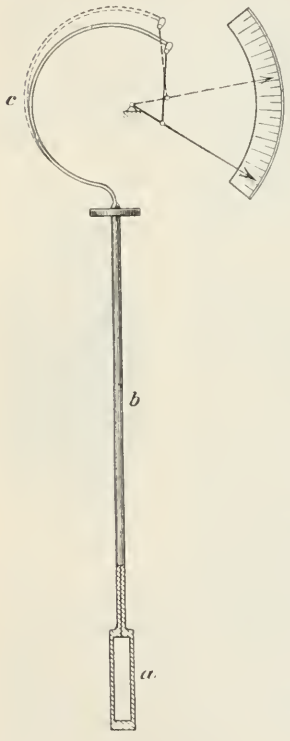


Fig. 68.

Schäffer & Budenberg, ebenso Zabel & Co., liefern ebenfalls Graphitpyrometer. Diese sind von 500 bis 1000° C zu gebrauchen, bis 700° können sie stationär, darüber hinaus dürfen sie nur kurze Zeit gebraucht werden, da sie sich sonst zu schnell oxydieren. Starke Stöße sowie fortgesetztes Erhitzen und Abkühlen führen zu Verschiebung der Zeigerstellung. Graphitpyrometer sind von Zeit zu Zeit durch Eichung mit kochendem Wasser zu kontrollieren.

Da die Längenausdehnung der Metalle sich bei öfterer und längerer Erhitzung ändert, so ist kein einziges der auf diesem Prinzip beruhenden Pyrometer zuverlässig, und sie müssen jedenfalls öfters mit einem Normalinstrument verglichen werden.

C. Die Ausdehnung von Dämpfen und der dadurch entstehende Druck wird benutzt in dem Thalpotasimeter von Schäffer & Budenberg, einem engen, unten geschlossenen, oben S-förmig gebogenen Rohre, dessen kurzer Schenkel völlig, der lange zu $\frac{2}{3}$ mit einer entsprechenden Flüssigkeit gefüllt ist, deren Dampfdruck am Manometer gemessen wird und dadurch die Temperatur anzeigt. Es ist darauf zu achten, daß das Tauchrohr stets vollständig der zu messenden Temperatur ausgesetzt ist. Für Temperaturen von — 65 bis + 12,5° dient als Füllung flüssige Kohlensäure, für — 10 bis + 100° Schwefligsäureanhydrid, für + 35 bis 180° wasserfreier Äther,

für 100 bis 226° destilliertes Wasser, für 216 bis 360° hochsiedende Petroleumöle, für 357 bis 750° Quecksilber.

D. Luftpyrometer, d. h. solche, bei denen der durch Ausdehnung der Luft entstehende Druck gemessen wird, gibt es in großer Zahl. Sie finden für technische Temperaturmessungen keine Anwendung, so daß von ihrer Beschreibung abgesehen werden kann.

E. Temperaturbestimmungen durch Beobachtung des Schmelzens von Metallegierungen wurden zuerst von Prinsep 1828 gemacht und von vielen andern wiederholt. Auch sind spezielle dafür geeignete Apparate konstruiert worden. Für höhere Temperaturen benutzt man, außer reinem Silber und Gold, Legierungen dieser beiden Metalle miteinander und mit Platin in verschiedenen Verhältnissen. Es wird hier von genaueren Angaben darüber abgesehen, da der Techniker sich die für diese (oft sehr bequeme) Methode dienenden Legierungen nie selbst darstellen, sondern sie von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. beziehen wird.

F. Die Veränderung von Tonkörpern durch Schwinden wird in dem ältesten Pyrometer, demjenigen von Wedgwood, benutzt, welches aber völlig unbrauchbar selbst für ganz rohe Messungen ist.

Ganz anders steht es mit den von Seger 1886 (Fischers Jahresb. **1886**, 545; **1887**, 30) eingeführten Normalkegeln, kleinen Tetraedern aus ganz bestimmten Silikatmischungen, deren Schmelzen zur Temperaturmessung benutzt wird. Diese Methode ist von Cramer und Hecht (ebenda **1892**, 640; **1895**, 747; Fischers Brennstoffe S. 604) noch erweitert worden und gehört heute zu den in der Technik (in erster Linie in der Keramik, aber auch sonst) am allermeisten angewendeten. Man kann diese Normalkegel in 61 Nummern, bezeichnet mit 022, 021 bis 01 und 1,2 usw. bis 39 (angeordnet nach steigenden Schmelzpunkten), welche Temperaturen von 590° bis 1850° umfassen, von der Königlichen Porzellanmanufaktur in Berlin oder dem Laboratorium für Tonindustrie, Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer, G. m. b. H., Berlin NW 21, beziehen.

Nach einer Mitteilung von Simonis (Tonindustrie-Ztg. **31**, 146; 1907) werden die Segerkegel 21 bis 25, da ihre Schmelzpunkte sehr nahe beisammen liegen, fortan nicht mehr hergestellt und in neuester Zeit die Kegel 021, 020 usw. bis Segerkegel 6 durch neue Mischungen ersetzt, welche die Bezeichnung 021 a, 020 a usw. bis 5 a und 6 a führen und die Nachteile der alten Segerkegel, im Schmelzpunkte von der Erhitzungsgeschwindigkeit recht sehr abhängig zu sein und sich beim Erweichen aufzublähen, nicht aufweisen. (Sprechsaal **1908**, S. 561, ref. Chem.-Ztg. **33**, Rep. S. 35; 1909.)

Diese Kegel sind mit eingeprägten Nummern versehen, und man befestigt einige derselben, entsprechend den zu erwartenden Temperaturen, in bestimmter Reihenfolge mit etwas feuchtem Ton auf einer Schamotteplatte an eine Stelle des Ofens, die man von außen beobachten kann. Die Kegel müssen frei stehen und dürfen nicht von einer Stich-

flamme getroffen werden. Um dies zu verhüten, werden sie in Hängeschalen oder sogenannten Haubenlerchen (Fig. 69) aus Schamotte dem Feuer ausgesetzt.

Man überzeugt sich dann, bis zu welcher Nummer die Kegel im Ofen schmelzen; als Endpunkt dabei gilt es, wenn die wegen ihrer dünnen Form immer zuerst erweichende Spitze, die sich nach einer Seite krümmt, so weit niedergegangen ist, daß sie die Unterlage berührt. Der Schmelzpunkt des letzten Kegels, welcher noch diese Erscheinung zeigt, wird als die Temperatur bezeichnend angenommen.

Die Schmelzpunktsangabe der Tonkegel läßt sich nicht mit Schärfe in Celsiusgrade umrechnen. Die Erweichungstemperatur hängt außerordentlich von der Art des Erhitzens ab, in dem Sinne, daß bei lang andauerndem Erhitzen die Kegel bei wesentlich niederen Temperaturen schmelzen als bei kürzerer Erhitzungsdauer. Die zu-

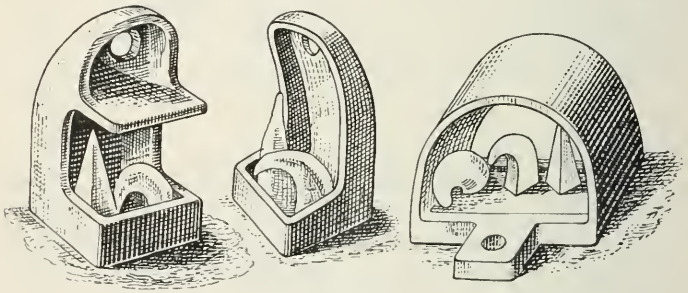


Fig. 69.

weilen in der technischen und wissenschaftlichen Literatur angegebenen Schmelzpunkte von Segerkegeln können nur orientierenden Wert beanspruchen.

Hecht gibt (Tonindustrie-Ztg. **1896**, Nr. 18) für jede Kegelnummer die chemische Zusammensetzung und die für ihren Schmelzpunkt durch Vergleichung mit dem Le Chatelier schen elektrischen Pyrometer geschätzte Temperatur. Da der Techniker so oft darauf Rücksicht zu nehmen hat, so folge hier (S. 209) die Angabe der den Seger schen Kegeln entsprechenden Temperaturen, obwohl diese Zahlen keine Genauigkeit beanspruchen können.

Kochs und Seyfert (Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 721; 1901) geben „schätzungsweise" Vergleichungen der Temperaturen mit den Schmelzpunkten von Seger-Kegeln, die für die höheren Grade ziemlich stark von den Hecht schen Werten nach oben abweichen. Heraeus (Chem.-Ztg. **26**, Rep. S. 303; 1902) bestimmte die Schmelzpunkte von Seger-Kegel 36 = 1785°; 37 = 1800°; Korund = 1865°.

Durch Vergleich mit einem Platin-Platiniridiumthermoelement hat Heraeus (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 49; 1905; **19**, 65; 1906) unter Zugrundelegung des Schmelzpunktes von reinem Platin von 1710°

Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur	Kegel-Nummer	Temperatur
022	590	010	950	3	1190	15	1430	27	1670
021	620	09	970	4	1210	16	1450	28	1690
020	650	08	990	5	1230	17	1470	29	1710
019	680	07	1010	6	1250	18	1490	30	1730
018	710	06	1030	7	1270	19	1510	31	1750
017	740	05	1050	8	1290	20	1530	32	1770
016	770	04	1070	9	1310	21	1550	33	1790
015	800	03	1090	10	1330	22	1570	34	1810
014	830	02	1110	11	1350	23	1590	35	1830
013	860	01	1130	12	1370	24	1610	36	1850
012	890	1	1150	13	1390	25	1630		
011	920	2	1170	14	1410	26	1650		

die Schmelzpunkte feuerfester keramischer Massen, darunter auch der höchstschmelzenden Seger-Kegel neu bestimmt. Es ergaben sich die Schmelzpunkte der Seger-Kegel Nr. 36 zu 1705°, Nr. 35 zu 1685°, Nr. 34 zu 1670°, Nr. 33 zu 1650°, Nr. 32 zu 1635°, Nr. 31 zu 1618° und Nr. 30 zu 1605°, also wesentlich niederer, als die von Hecht gemachten Angaben.

Zum Niederschmelzen von Kegel 26 sind die höchsten, bisher in technischen Ofenanlagen (abgesehen von elektrischen Öfen) nur vereinzelt erreichten Temperaturen erforderlich; zu gleicher Zeit entspricht dieser Kegel dem Schmelzpunkt derjenigen Tone, die man als die niedrigst schmelzenden „feuerfesten" Materialien ansehen kann. Die bis zur Platinschmelzhitze hinaufreichenden Kegel 27—36 dienen namentlich zur Bestimmung der Feuerfestigkeit von Tonen usw. Über das Verhalten der Seger-Kegel in mit Sauerstoffgebläse gespeisten Fletcheröfen s. Dunn (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 1132; 1904).

G. Optische Erscheinungen sind mehrfach zur Pyrometrie benutzt morden, in roherer Weise durch Beobachtung der Glühfarbe und Vergleichung mit einem Normalglase, oder genauer mit Zuhilfenahme des Spektroskops oder Polariskops.

Man kann für rohe Messungen nach Angabe der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt folgenden Zusammenhang zwischen Temperatur und Lichtemission annehmen:

Beginnende Rotglut	525°
Dunkelrotglut	700°
Kirschrotglut	850°
Hellrotglut	950°
Gelbglut	1100°
Beginnende Weißglut	1300°
Volle Weißglut	1500°

Howe (Fischers Jahresber. **1900**, 93) gibt wesentlich niedrigere Zahlen.

Durch die Forschungen von Paschen, Planck, Wien, Lummer und Pringsheim und Wanner (s. hierzu Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 268) ist der Zusammenhang zwischen Lichtintensität und absoluter Temperatur erkannt worden. Wenn J die beobachtete Intensität der Strahlen, T die absolute Temperatur des strahlenden Körpers, λ die Wellenlänge des benutzten Spektralteils, e die Basis der natürlichen Logarithmen, C_1 und C_2 zwei Konstanten bedeuten, deren Größe durch die Untersuchungen von Lummer und Pringsheim (welche die Gültigkeit der untenstehenden Beziehung bis zu Temperaturen von 2300° nachgewiesen haben) festgestellt worden ist, so lautet die sogenannte Wien-Planck sche Formel:

$$J = \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$$

Durch Vergleich mit einer bekannten Lichtintensität J_1 und der ihr entsprechenden absoluten Temperatur T_1 ergibt sich

$$\frac{J}{J_1} = e^{-\frac{C_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

aus welcher Gleichung bei Kenntnis von J, J_1, T und Konstante C_2 (welche nach Lummer und Pringsheim zu ungefähr 14600 berechenbar ist) die Unbekannte, die Temperatur T, leicht zu ermitteln ist. Diese Beziehung gilt strenge nur für den „absolut schwarzen" Körper. Da alle festen und flüssigen Körper bei höheren Temperaturen sich in bezug auf Strahlung dem „absolut schwarzen" Körper nähern, so kann diese Ableitung unbedenklich zur Temperaturbestimmung von glühenden Körpern benutzt werden, besonders gut für Temperaturermittlung in glühenden Hohlräumen (Öfen usw.). Kann demnach das Wien-Planck sche Gesetz zur Bestimmung der Temperatur fester oder flüssiger glühender Körper verwendet werden, so ist dies nicht angängig für die Temperaturbestimmung von mehr oder weniger durchsichtigen Flammen auf Grund ihrer Strahlungsintensität, da ihre Strahlung zu weit von der des absolut schwarzen Körpers entfernt ist.

Diese theoretischen Ableitungen bilden die Grundlage eines sehr handlichen genauen optischen Temperaturmessers, des optischen Pyrometers von Wanner (Physik. Zeitschr. **3**, 112; 1901; Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. **47**, 862, 1070; 1904; ebenda **50**, 1005; 1907; Hase, Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 715; 1902; Chem.-Ztg. **25**, 1029; 1901). Das Wannersche Pyrometer (Fig. 70) ist ein Photometer. Das beobachtete Licht des auf seine Temperatur zu untersuchenden Körpers tritt durch einen Spalt *a* ins Photometerrohr ein und wird durch Linsen O_1 und ein geradsichtiges Prisma *P* spektral zerlegt. Durch eine Blende wird Licht bis auf den schmalen Teil, der der Fraunhoferschen Linie *C* entspricht, abgeblendet, so daß nur rotes Licht ins Auge kommen kann. Durch einen zweiten Spalt *b* tritt ins Photometer das zur Vergleichung dienende Licht einer elektrischen Glühlampe von 6 Volt Spannung,

das in gleicher Weise zerlegt und abgelbendet wird. Dadurch ist das Gesichtsfeld in zwei Hälften geteilt, von denen eine durch das Licht des zu untersuchenden Körpers, die andere durch das Licht der Glühlampe beleuchtet wird. Im Okular befindet sich ein Nicolsches Prisma, durch dessen Drehung eine größere oder geringere Schwächung der Lichtstärke der einen Hälfte des Gesichtsfeldes ermöglicht werden kann. Man dreht am Okular bis die Intensität der Farben beider Gesichtsfelder gleich geworden ist. Da Lichtintensität und Temperatur der Glühlampe bekannt sind bzw. durch Eichung mit einer Hefnerschen Amylacetatlampe jederzeit auf den gleichen Wert einstellbar sind, so hat man nun in dem Verhältnis der beiden Einstellungen zugleich das der Strahlungsintensitäten des absolut schwarzen Körpers. Eine am Okular angebrachte Kreisteilung ermöglicht die Ablesung der Drehung des Okulars, und die dieser Drehung entsprechende Temperatur ist aus der jedem Instrument beigegebenen Tabelle oder direkt aus der Teilung am Okular zu entnehmen. Zum Gebrauch wird das Instrument mit der Hand gehalten oder auf einem Stativ aufgestellt. Man visiert den Körper, dessen Temperatur zu messen ist, an und dreht

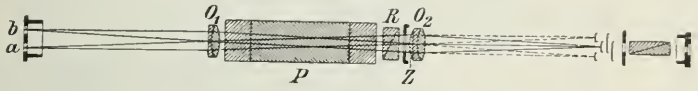


Fig. 70.

das Okular so lange bis beide Kreishälften des Gesichtsfeldes gleiche Farbintensität aufweisen.

Für Messung von Temperaturen von 2000°—4000° C. wird das Instrument mit Rauchglasvorrichtung ausgerüstet.

Das verbesserte Wannerpyrometer zur Messung der Temperaturen von 900—2000 bzw. 4000° C. ist mit einer neuen Justiervorrichtung versehen. Anstatt das Einstellen der Glühlampe durch Vergleich mit der flackernden Amylacetatlampe vorzunehmen, wird durch Veränderung eines eingeschalteten Widerstandes und Beobachtung der Spannung an einem eigens konstruierten Spannungsmesser die Leuchtkraft der elektrischen Vergleichslampe leicht und schnell auf gleiche Stärke gebracht. Die neue Justiervorrichtung wird zu jedem Pyrometer Wanner nachgeliefert. Die Anordnung ist aus Fig. 71 ersichtlich.

Für die Messung der Temperaturen 600—1000° C kommt das neue Pyrometer Wanner mit Widerstand und Normalspannungsmesser in Betracht. Der neue Apparat besteht im Prinzip aus einem Photometer, mit welchem die Vergleichung der Lichtstärken durch Polarisation ermöglicht wird. Die von der Ausführung des für Messung der Temperaturen 900—2000° bestimmten Wannerpyrometers verschiedene Konstruktion besteht hauptsächlich in einer Anordnung, welche jeden Lichtverlust peinlichst vermeidet. Die Pyrometer von Wanner

werden von Dr. R. Hase, Hannover, Josephstr. 26, angefertigt, ihr Preis beträgt 315—420 M, die neue Justiervorrichtung 100 M. Diese Instrumente haben sich für Temperaturmessung für technische Zwecke sehr gut bewährt.

Walter Feld (Chem. Ind. **23**, 256; 1903) hat ausgedehnte Versuche mit dem Wannerschen Pyrometer gemacht, das er sehr empfiehlt, und gibt genaue Verhaltungsmaßregeln für dessen Gebrauch.

Das optische Pyrometer von Holborn und Kurlbaum (ausgeführt von Siemens & Halske) erzielt gleiche Intensität der zu messenden Lichtstärke mit derjenigen der Vergleichsglühlampe durch Veränderung der Lichtstärke dieser letzteren. Das Instrument (Fig. 72) besteht aus einem Fernrohr und einer in der Fokalebene des

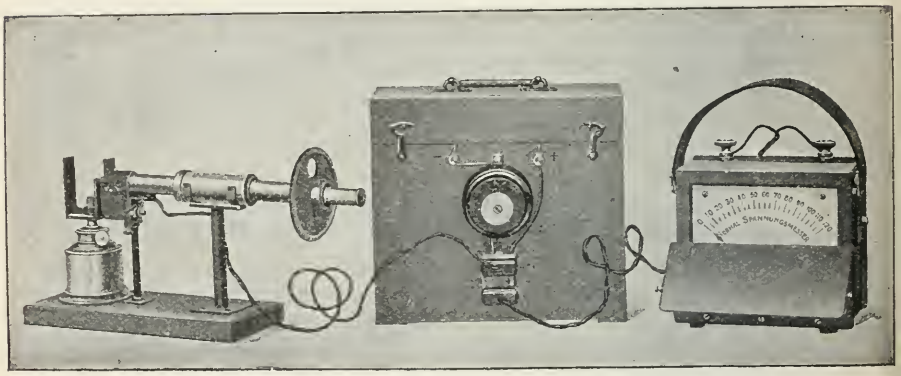


Fig. 71.

Objektivs L_1 befindlichen Glühlampe G, die mit einem Präzisionsamperemeter A, einem veränderlichen Widerstand W und einem Akkumulator E in einen Stromkreis geschaltet ist. Vor dem Okular des Fernrohrs befindet sich eine Rotscheibe, welche nur homogenes Licht durchtreten läßt. Zur Ausführung einer Temperaturmessung wird das Instrument auf den strahlenden Körper gerichtet und das Objektiv auf diesen, das Okular auf den Faden der Glühlampe eingestellt. Dann wird durch den Widerstand W die Lichtstärke der Glühlampe so lange verändert, bis sie mit der Intensität der Strahlung des zu untersuchenden Körpers gleich geworden ist, was durch das Verschwinden des Bildes des Glühlampenfadens angezeigt wird. Die Einstellung ist außerordentlich einfach und sicher. Die Stromstärke, bei der nunmehr die Glühlampe brennt, wird durch das Amperemeter angezeigt, sie ist ein Maß für die Temperatur des Glühfadens, die direkt an einer am Amperemeter angebrachten Skala abgelesen werden kann. Das Instrument ist zur Messung von Temperaturen von 600—1900° geeignet.

Das Spektralpyrometer von Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 237; 1901), hergestellt von Schmidt & Haensch, Berlin,

beruht darauf, daß die Länge des erhaltenen Spektrums mit der Temperatur steigt, wenn man das von einem glühenden Körper ausgestrahlte Licht durch ein Glasprisma zerlegt.

Die „Lunette pyrométrique“ von Mesuré und Nouel (siehe Bronn, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 463; 1905) besteht aus einem ca. 15 cm langen Fernrohr, in dem die vom anvisierten glühenden Körper ausgesandten Strahlen durch ein System von Prismen zerlegt werden. Die Temperatur wird ermittelt durch den Drehungswinkel, den man einem der Prismen geben muß, um eine bestimmte Nuance (sattes Gelb) sichtbar zu machen. Die Anzeigen sind auf 20—30° genau, das handliche Instrument kann dort angewendet werden, wo es auf größere Genauigkeit nicht ankommt. Nach Bronn fallen die Beobachtungen in oxydierender Atmosphäre am schärfsten aus.

H. Akustische Erscheinungen. Das Thermophon von Warren und Wipper (Fischers Jahresber. **1896**, 1164) benutzt den Umstand, daß man bei der Wheatstoneschen Brücke den Punkt, wo die Widerstände gleich werden, durch ein Telephon erkennen kann, also ganz wie beim Siemensschen Pyrometer (s. u.).

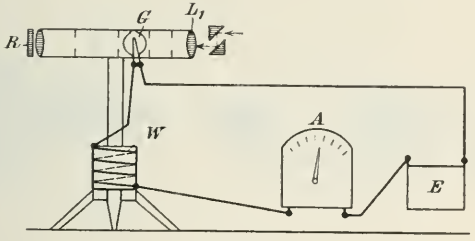


Fig. 72.

Ganz anderer Art ist das Thermophon von Wiborgh (DRP. 84034; 1895). Er stellt Patronen her, bestehend aus einem explosiven Körper mit einer feuerfesten, schlechtleitenden Umhüllung. Je nach der Explosionstemperatur des Körpers, der Dicke der Hülle und der äußeren Temperatur wird die Explosion früher oder später eintreten, und man kann daher die Höhe der äußeren Temperatur durch Beobachtung der Zeit ermitteln, welche zwischen dem Einsetzen der Patrone und dem Explosionsknall verstreicht, wofür den Patronen (zu beziehen von Dr. H. Geißlers Nachfolger in Bonn) eine empirisch ermittelte Skala beigegeben ist.

I. Kalorimetrische Pyrometer. Verteilung der Wärme auf ein größeres Volum von Gas oder Wasser, wodurch man zu einer Messung vermittels des Quecksilberthermometers gelangt.

Wir führen von den zahlreichen hierher gehörigen Pyrometern, die für Gase bestimmt sind, nur dasjenige von Bradbury an,

das die Temperatur des heißen Gebläsewindes dadurch zur Messung bringt, daß es den Wind mit dem neunfachen Volum Luft mischt, die Temperatur des Gemisches mit dem Thermometer bestimmt und sie dann mit 10 multipliziert, was jedenfalls nur annähernd richtig ist.

Viel wichtiger sind die Methoden, bei denen die von einem der Heizquelle ausgesetzten festen Körper aufgenommene Wärme dadurch bestimmt wird, daß man diesen Körper in eine größere Menge Wasser taucht und dessen Temperaturerhöhung mißt. Diese Methode kann bei richtiger Ausführung, aber nur bei solcher, sehr gute Resultate geben, so daß man sie früher zur Kontrolle aller anderen Pyrometer angewendet hat.

Man führt ein Zylinderchen von Eisen, Nickel oder (am besten) Platin in einem passenden Gefäße in den Ofen ein, läßt es so lange darin, bis man annehmen kann, daß seine Temperatur dieselbe wie diejenige des Ofens geworden ist, nimmt es schnellstmöglich heraus

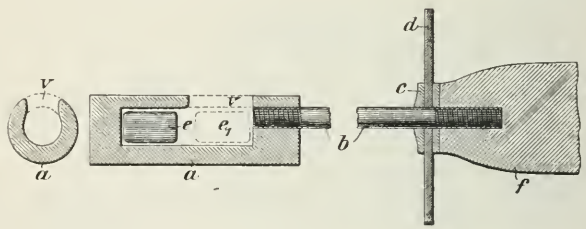


Fig. 73.

und läßt es in eine bestimmte Menge Wasser fallen, dessen Temperaturerhöhung nun mit den bei kalorimetrischen Untersuchungen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln gemessen wird. Zur Berechnung der Temperatur dient dann folgende Formel:

$$T = t' + \frac{p'(t' - t)}{pc},$$

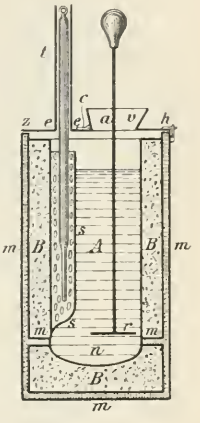
bei der bedeuten: T die gesuchte Temperatur des heißen Körpers, t' die Endtemperatur des Kalorimeters, t die Anfangstemperatur desselben, p' das „Wassergewicht" des Kalorimeters, p das Gewicht des Metallzylinders, c dessen spezifische Wärme bei der Temperatur T. Für die Größe c gibt es besondere Formeln, welche die Rechnung vereinfachen.

Das Kalorimeter nach Ferd. Fischer (s. Taschenbuch für Feuerungstechniker 1909, S. 13) hat sich zur Bestimmung hoher Temperaturen bewährt. Seine Konstruktion ist folgende: Um den Halter zum Erhitzen der durchbohrten Zylinder aus Platin oder Nickel sowohl für lotrechte wie wagrechte Feuerkanäle verwenden zu können und den glühenden Zylinder rasch und sicher in das Wassergefäß zu bringen, dient ein mit entsprechendem Ausschnitt *v* versehener schmiedeeiserner Behälter *a* (Fig. 73), an dessen

etwa 0,5 m langen Stil b ein Holzgriff f geschraubt ist, womit gleichzeitig die Asbestscheibe d gegen den Metallring c festgehalten wird. Die scharfen Kanten des Metallzylinders e sind etwas abgerundet, um das Einwerfen in das Wassergefäß zu erleichtern.

Das Kalorimetergefäß B (Fig. 74 u. 75) wird aus starkem Messingblech hergestellt und innen mit Asbestpappe ausgekleidet. Oben ist dasselbe so geformt, daß der starke Rand des Gefäßes A sicher aufliegt; an die Berührungsstelle beider wird ein dünner Asbest- oder Gummiring gelegt, die Fuge durch Lack wasserdicht geschlossen. Ein Asbestring m hält den unteren Teil des Gefäßes A fest. Der Siebboden n verhütet, daß der eingeworfene Metallzylinder auf den gewölbten Boden des Gefäßes fällt und dadurch zu Wärmeverlusten Anlaß gibt.

Fig. 74.



Bei der Verwendung legt man den Zylinder e durch die Öffnung v in den Halter a (Fig. 73) ein, setzt diesen Teil der zu messenden Temperatur aus, faßt dann mit der linken Hand den Knopf des Rührers r (Fig. 74), mit der rechten den Griff f (Fig. 73), bringt rasch durch einen leichten Druck den Zylinder e in die Lage e_1 und läßt ihn durch halbe Drehung der rechten Hand in das Wassergefäß A fallen, bewegt den Rührer r auf und ab und liest am Thermometer t ab, sobald dieses die höchste Temperatur anzeigt. Für Platinzylinder verwendet man ein kleines Kalorimetergefäß und soviel Wasser, daß der Gesamtwert 120 g Wasser entspricht. Für Nickelzylinder nimmt man passend ein größeres Gefäß von 250 g Wasserwert.

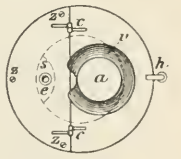


Fig. 75.

Zeigt das Thermometer vor dem Einwerfen des Metallzylinders $t_1{}^0$, nachher t^0, beträgt somit die Temperaturzunahme $t - t_1$, so ist die gesuchte Temperatur $= T + t$. Für Platin ergeben sich folgende Werte:

T ° C.	$t - t_1$ 1 kg Wasserwert 1 kg Platin	 120 g Wasserwert 20 g Platin
400	13,16	2,19
500	16,60	2,77
600	20,10	3,35
700	23,66	3,94
800	27,28	4,55
900	30,96	5,16
1000	34,70	5,78
1100	38,50	6,42

Demnach bei 20 g Platin und 120 g Wasserwert:

$t - t_1$ ° C.	T ° C.	Für je $^1/_{10}$ $(t - t_1)$ ° C.
2	366	17
3	540	17
4	710	16
5	874	16
6	1034	16
7	1190	

Der allgemeinen Anwendung des Platins steht leider der hohe Preis desselben entgegen. Daher verwendet man auch reines Nickel, welches sich vor dem Eisen durch Beständigkeit und gleichmäßige spezifische Wärme auszeichnet. Für Nickel gilt:

T ° C.	$t - t_1$	
	1 kg Wasserwert und 1 kg Nickel	250 g Wasserwert 20 g Nickel
400	51	4,08
500	64,5	5,16
600	78	6,24
700	93	7,44
800	108	8,64
900	123,5	9,88
1000	140	11,20
1100	156	12,48
1200	173	13,84

Demnach bei 250 g Wasserwert und 20 g Nickel:

$t - t_1$ ° C.	T	Für je $^1/_{10}$ $(t - t_1)$ ° C.
4	393	9
5	486	9
6	580	8
7	663	8
8	747	8
9	830	8
10	910	8
11	985	8
12	1060	8
13	1140	

Ist z. B. bei Verwendung von Platin die Temperatur des Wassers $t_1 = 12{,}0^0$, nach dem Einwerfen des Platinzylinders $t = 17{,}1^0$, $t - t_1$ somit $5{,}1^0$, so erhält man für

$$\left.\begin{array}{rcl} 5^0 & = & 874^0 \\ 0{,}1^0 & = & 16^0 \\ \text{dazu } t & = & 17^0 \end{array}\right\} 904^0.$$

Auf dem Prinzip der Wasserpyrometer aufgebaut sind auch die Kalorimeter von Weinhold, Fuchs (von G. A. Schultze, Berlin), P. Altmann, Berlin, von Siemens Brothers und von Saintignon.

K. Elektrische Pyrometer. Diese teilen sich in zwei Klassen: solche, welche den mit der Temperatur wachsenden Leitungswiderstand eines Metalles, Widerstandspyrometer, und solche, welche die thermoelektrischen Eigenschaften einer Kette zweier Metalle, thermoelektrische Pyrometer, zur Wärmemessung benutzen. Der Vorteil der thermoelektrischen Pyrometer liegt vorzüglich darin, daß sie in einfachster Weise Fernablesung und Selbstregistrierung der Temperatur gestatten. Indes werden bei niederen Temperaturen infolge Kleinheit der thermoelektrischen Werte die Ablesungen ungenau. Für diese Temperaturgebiete sind die Widerstandsthermometer sehr geeignet, welche die Änderung, welche der elektrische Widerstand eines Platindrahtes mit der Erwärmung erfährt, registrieren. Sie sind ebenfalls für Fernablesung und Selbstregistrierung zu gebrauchen.

1. Widerstandspyrometer. Hierher gehört das Widerstandspyrometer von W. Siemens in London, welches längere Zeit für ein durchaus zuverlässiges Normalinstrument galt, indessen diesen Anspruch hat aufgeben müssen. Es ist durch einfachere Instrumente verdrängt worden, und da bei seiner Anwendung infolge der Änderung des Widerstands des Platins öftere Korrekturen notwendig sind, mag von seiner genaueren Beschreibung hier abgesehen werden. Der Meßbereich des Instrumentes geht bis 1200° C. Ein dem Siemens schen ähnliches Widerstandspyrometer wird von Harfmann & Braun, A.-G. in Frankfurt a. M., angefertigt. Die Ablesungen erfolgen hier direkt an einer in Temperaturgrade geteilten Skala, das Pyrometer wird für Temperaturen bis zu 400° empfohlen, auch als selbstregistrierendes Instrument gebaut. Nach Haagn (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 565; 1907) liegt der größte Nachteil der Siemens schen, Hartmann und Braun schen und der in England benützten Ausführungsformen des Widerstandspyrometers nach Callendar darin, daß zwischen dem Platindraht und der äußeren Umhüllung eine Luftschicht liegt, welche nur einen langsamen Wärmeaustausch zwischen Widerstandsdraht und Umgebung gestattet. Bei höheren Temperaturen erleidet überdies der Platindraht Dehnungen, welche den Widerstand des Drahtes dauernd verändern können.

Bei der Konstruktion des Quarzglaswiderstandsthermometers von Heraeus (s. hierüber Haagn, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 565; 1907) sind die bisherigen Nachteile der Widerstandsthermometer vermieden. Das Instrument ist für Temperaturmessungen von — 200° bis + 900° brauchbar, füllt somit besonders für das Temperaturintervall von + 500° bis + 900° eine Lücke in den bisherigen Meßapparaten aus.

Beim Quarzglaswiderstandsthermometer von Heraeus ist absolut reiner Platindraht auf ein Stäbchen aus Quarzglas in Spiralwindungen aufgewickelt. Das Stäbchen wird dann in ein dünnwandiges Quarzglasröhrchen eingeschoben und dies dicht auf das Stäbchen aufgeschmolzen, so daß der Widerstandsdraht, in Quarzglas eingebettet, nahe der Oberfläche zu liegen kommt (Fig. 76).

Fig. 76.

Dadurch folgt der Draht jeder Temperaturschwankung sofort; eine Dehnung oder Zerrung des Drahtes ist ausgeschlossen, ebenso die Möglichkeit der Einwirkung schädlicher Gase. Ein wesentlicher Vorzug gegenüber Quecksilberthermometern ist in der Unempfindlichkeit gegen schroffen Temperaturwechsel, infolge der bekannten Eigenschaft des Quarzglases zu sehen, und darin daß der aus dem Ofen ragende Teil des Thermometers keinen Einfluß auf die Temperaturangabe ausübt. Die Länge der Zuleitung spielt keine Rolle, solange ihr Widerstand gegenüber demjenigen des Thermometers gering ist. Bei Leitungen unter 100 m Entfernung dient zur Verbindung des Thermometers mit der Meßvorrichtung 2 mm starker, umsponnener Kupferdraht. Die Meßvorrichtung besteht aus einer Stromquelle (z. B. 2 Bleiakkumulatoren), einem Galvanometer und der Wheatstoneschen Brücke. Am Galvanometer kann die zu messende Temperatur direkt abgelesen werden. Durch Änderung der Empfindlichkeit des Galvanometers kann die Meßanordnung für zwei verschiedene Meßbereiche eingerichtet werden. Das Galvanometer trägt dann 2 Skalen. Durch Montierung des Widerstandsthermometers in ein Eisenrohr ist das Instrument für den technischen Gebrauch benutzbar. Es wird dadurch vor mechanischen Verletzungen sowie vor Verschmutzung geschützt.

Von der Siemens & Halske A.-G., Berlin, werden elektrische Fernthermometer für Kühlräume, Lagerräume, Trockenkammern, Dampfkessel, Feuerungsanlagen, Kohlenlager, Munitionsräume usw. mit Benützung der Widerstandsthermometer von Heraeus gebaut. Mit Hilfe einer einfachen Stöpselvorrichtung lassen sich beliebig viele Thermometer an eine Zentralmeßstelle anschließen.

2. Thermoelektrische Pyrometer. Diese beruhen auf der Ausbildung von thermoelektrischen Strömen, welche entstehen, wenn zwei Metalle sich an zwei Stellen berühren, und diese Berührungsstellen verschiedene Temperaturen besitzen. Die Spannungsdifferenz ist abhängig von der Natur der Metalle und wächst, nach bestimmten Gesetzen, mit der Größe des Temperaturunterschiedes zwischen den beiden Berührungsstellen. Legt man die freien Enden der Thermoelemente an einen genügend empfindlichen Spannungsmesser, so zeigt dieser die Spannungsdifferenz und somit die Temperaturdifferenz der Berührungsstellen an.

Endgültig wurde die Aufgabe, Temperaturen mittels „thermoelektrischer Ströme" zu messen, durch die Ausbildung des Le Chatelierschen Pyrometers gelöst. In der Folgezeit sind andere Thermoelemente vorgeschlagen und in Gebrauch genommen worden, die wichtigsten Kombinationen werden weiter unten beschrieben. Für die praktische Verwendung ist es notwendig, daß die gewöhnlich parallel liegenden Drähte des Thermoelements gut isoliert und gegen chemische und mechanische Einflüsse geschützt werden. Es ist gelungen, Schutzrohre herzustellen, welche den verschiedenen technischen Anforderungen zu genügen vermögen. Zur Registrierung dienen Zeigergalvanometer.

a) Thermoelemente. Das gebräuchlichste Thermoelement für Messung von Temperaturen bis 1600° ist die von Le Chatelier angegebene Kombination, aus Platin einerseits, einer Legierung von Platinrhodium (90 Proz. Platin, 10 Proz. Rhodium) andererseits bestehend. Die beiden Metalle lassen sich mit großer Reinheit darstellen; die Beziehung der Temperatur der erhitzten Lötstelle und der Spannung an den freien Enden, deren Temperatur auf 0° gehalten ist, wird von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für jedes einzelne Element bestimmt. Die Genauigkeit der Prüfung beträgt bei 1000° etwa 5°.

Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Platin-Platinrhodiumelementes von der Temperatur ist nach den Messungen von Holborn und Wien durch folgende Formel gegeben:

$$E = -310 + 8{,}084\,t + 0.00172\,t^2$$ (wobei E die Spannungdifferenz

in Mikrovolt, t die Temperatur der Lötstelle bedeuten). Diese Formel ergibt für 0° C. als Temperatur der nicht erhitzten Metallenden:

Temperatur der erhitzten Lötstelle in ° C.	Elektromotorische Kraft in Millivolt
300	2·27
400	3·20
500	4·17
600	5·17
700	6·20
800	7·27
900	8·37
1000	9·50
1100	10·67
1200	11·88
1300	13·11
1400	14·38
1500	15·69
1600	17·03

Das Le Chatelier-Pyrometer (Fig. 77 und 78) besitzt als eigentlich aktiven Teil ein Thermoelement, gebildet aus

einem 0,6 mm starken, 1,5 m langen Draht *a* aus reinem Platin, verbunden mit einem gleich starken und langen Draht *b*, bestehend aus einer Legierung von 90 Platin und 10 Rhodium. Die Verbindungsstelle darf nicht durch ein fremdartiges Lot

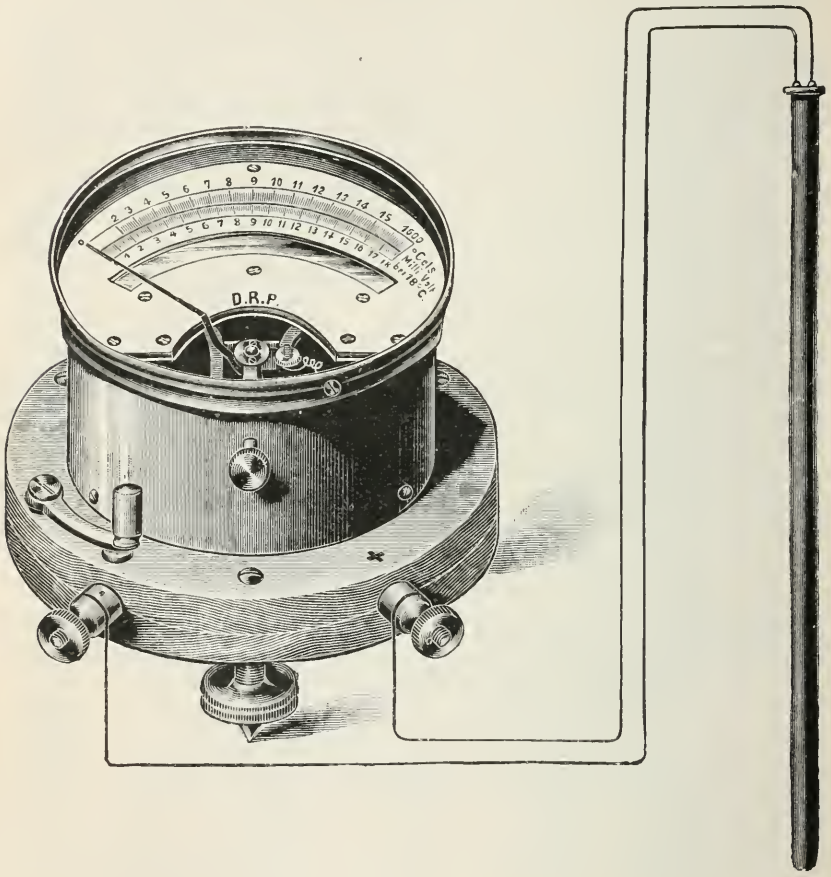


Fig. 77.

hergestellt sein; Le Chatelier verbindet die beiden Drähte durch Zusammendrehen, Heraeus (gewiß sicherer) durch direktes Zusammenschmelzen. Die beiden Drähte sind in der aus Fig. 78 ersichtlichen Weise durch 1 m lange Porzellanröhren *c*, *d* isoliert und diese durch das Eisenrohr *ee* nach außen hin geschützt. Außen setzen sich die Drähte in eine Kupferdrahtleitung fort, die zu einem Galvanometer nach d'Arsonval, *B* (Fig. 77), führt.

Neben der Kombination Platin-Platinrhodium kommen noch andere Kombinationen zur Anwendung. Da die Beschaffung der

Platin-Platinrhodiumelemente nicht unbeträchtliche Kosten verursacht (ein mit Prüfschein von der Physikal.-Technischen Reichsanstalt versehenes Thermoelement von 150 cm Schenkellänge, 0,6 mm stark, kostet ca. 180 M, ohne Prüfschein 15 M billiger), so werden für nicht allzu genaue Messungen bis 1000° C, Thermoelemente aus Platin-Platiniridium hergestellt (Kosten ohne Prüfschein ca. 125 M).

Für Messungen bis 2000° stellt Heraeus (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 49; 1905) ein Thermoelement her, bestehend aus reinem Iridium einerseits, einer Legierung von 90 Proz. Iridium, 10 Proz. Ruthenium andererseits. Für die Technik besitzt es mangels geeigneter Schutzrohre geringere Bedeutung (Preis 250 M).

Für Messung minder hoher Temperaturen werden an Stelle der teuren Platinmetalle billigere Metalle gewählt. Bis 650° kommen Elemente zur Anwendung, aus Silberdraht und Konstantandraht (Legierung von 58 T. Kupfer, 41 T. Nickel, 1 T. Mangan)

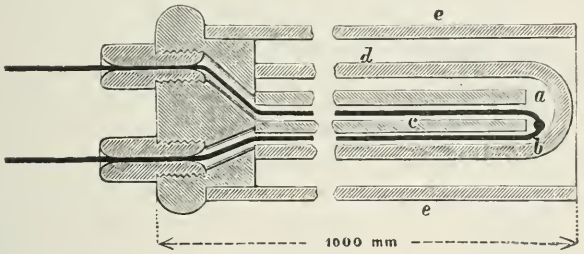


Fig. 78.

bestehend (Kosten mit Prüfschein ca. 30 M). Hartmann & Braun, Frankfurt a. M., liefern für Temperaturmessungen bis 900° Platin-Platinnickelelemente, welche nahezu die doppelte Empfindlichkeit der Platin-Platinrhodiumelemente besitzen.

O. Braun & Co., Berlin, bauen ein von Hirschson (Chem.-Ztg. **29**, 185; 1905) angegebenes Element, das aus Nickel und Kohle besteht. Die Kohle ist zur Vermeidung von Oxydation in ein Porzellanrohr eingesetzt. Das Element gestattet Messungen bis 1300°.

Zur Messung bis 600° kann man mit Vorteil billige Eisen-Konstantanelemente benützen, die sich durch hohe Thermokraft auszeichnen.

Für die Messung tiefer Temperaturen eignen sich ebenfalls Thermoelemente sehr gut. Kupfer-Konstantanelemente finden Verwendung für Temperaturen von +100° bis —190° C (Preis mit Prüfschein 30 M). Für Eintauchen in heiße Flüssigkeiten liefern Siemens & Halske ein eigenartig konstruiertes Kupfer-Konstantanelement, das bis 500° gebraucht werden kann.

Die folgende Tabelle gibt für einen Teil der genannten Elemente die thermoelektrische Kraft in Abhängigkeit von der Temperatur der Lötstelle, wenn die freien Enden des Elementes auf 0° C gehalten sind.

Platin-Platiniridium		Silber-Konstantan		Kohle-Nickel		Kupfer-Konstantan		Eisen-Konstantan	
° C	Millivolt	° C	Millivolt	° C	Millivolt	° C	Millivolt	° C	Millivolt
200	2,8	100	3,7	400	7,9	—187	— 5,2	200	10,2
400	5,8	200	8,0	500	10,0	— 80	— 2,6	300	15,8
500	7,2	300	12,9	600	12,3	0	0	400	20,8
600	8,7	400	18,1	700	15,0	100	4,1	500	26,0
700	10,4	500	24,0	800	17,9			600	31,3
800	12,0	600	30,0	900	20,7				
900	13,6	650	32,3	1000	24.0				
1000	15,2			1100	28,0				
				1200	32,0				

Die Eichung der Thermoelemente geschieht mit bekannten Schmelz- oder Siedepunkten (Cd, Zn, Ag, Au, Cu, Pd), bei nicht oxydierenden Metallen am einfachsten durch Einfügung eines 5 mm langen Drahtstückes in die Lötstelle; die thermoelektrische Kraft im letzten Augenblick vor dem Durchschmelzen wird beobachtet.

Im allgemeinen sind die Längenverhältnisse des Elements so zu wählen, daß die Verbindungsstellen hinreichend weit vom Ofen entfernt sind; eine geringere Länge als 1 m ist nicht zu empfehlen, so daß ihre Temperatur nicht viel über Zimmertemperatur steigt. Der Querschnitt der Drähte darf nicht gar zu klein sein, weil sonst der Widerstand des Elementes zu groß wird, andererseits darf er nicht zu groß sein, da dann die Homogenität der Drähte nicht mehr gewährleistet werden kann. Wenn einer der Elementdrähte in sich reißt, genügt es, die beiden Enden auf etwa 1 cm Länge fest zusammenzuwickeln, so daß inniger Kontakt stattfindet. In gleicher Weise läßt sich die Verbindungsstelle der beiden Elementdrähte, das ursprünglich durch Verschmelzen entstandene Kügelchen, durch festes Zusammendrehen der beiden Drahtenden ersetzen.

Es dauert fünf Minuten, bis ein durch Porzellanrohr geschütztes, und zehn Minuten, bis ein darüber hinaus mit Asbestschnur und Eisenrohr umgebenes Element eine Temperatur von 700° annimmt. Will man eine fast augenblickliche Ablesung erreichen, so läßt man die Lötstelle vollkommen frei und schützt nur die Schenkel des Elementes vor den Flammengasen durch Porzellan, Asbest und Eisenrohre, siehe unten. Natürlich wird dabei das den Flammengasen offen ausgesetzte Ende mit der Zeit mürbe; man braucht es dann nur abzuschneiden und die freien Enden durch festes Zusammenwickeln (oder Zusammenschmelzen) wieder zu vereinigen.

b) Schutzrohre für Thermoelemente haben den Zweck, die beiden parallel geführten Drähte des Thermoelements voneinander zu isolieren und zerstörende Einflüsse mechanischer und chemischer Natur vom Elemente fernzuhalten. Siemens & Halske geben folgende Erfahrungssätze für die Wahl der Schutzrohre an: Das Schutzrohr muß natürlich der höchsten, jeweilig vorkommenden Temperatur

auch bei dauerndem Gebrauche standhalten. Normale Temperaturschwankungen dürfen auf seine Haltbarkeit nicht ungünstig einwirken. Die mechanische Festigkeit gegen Stöße und Erschütterungen, wie sie im Betriebe unausbleiblich vorkommen, wird berücksichtigt werden müssen. Von größter Wichtigkeit ist der Schutz, den das Schutzrohr dem Element gegen chemische Einflüsse gewährt; es muß selbst den zu erwartenden chemischen Einflüssen standhalten können und in dem Maße gasdicht sein, daß alle das Element zerstörenden Gase und Metalldämpfe nicht zum Elemente gelangen können. Schließlich wird die Schnelligkeit, mit der das Element die zu messende Temperatur anzeigt und den Schwankungen der Temperatur folgt, in manchen Fällen nicht ohne Wichtigkeit sein.

Siemens & Halske, Heraeus, Hartmann & Braun haben eine Reihe solcher Schutzrohre ausgebildet. Die Haupteigenschaften und Verwendungsgebiete dieser Schutzrohre sind im nachfolgenden zusammengestellt.

Metallmontierung ist besonders für ständige Messungen geeignet. Als Metalle kommen in Betracht: Eisen, Stahl, Nickel. Eisen und Stahl schützen mechanisch sehr gut; wegen starker Oxydation sind sie für längeren Gebrauch bis etwa 900° verwendbar und verlangen öfteren Ersatz. Nickel oxydiert sich etwas weniger, ist aber gegen Kohlenoxyd sehr empfindlich. Höchste Verwendungstemperatur ca. 1100°. Siemens & Halske verwenden Eisendoppelrohre mit vernickeltem Innenrohr, brauchbar bis 1350° C. Das äußere Rohr, welches leicht zerfressen wird, kann ohne große Kosten ersetzt werden.

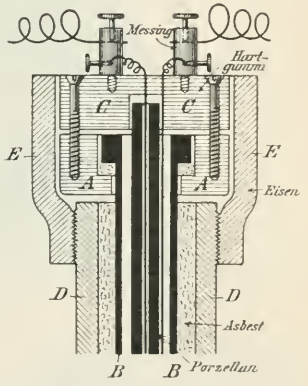


Fig. 79.

Bei Temperaturen über 1000° können die Metallrohre sich leicht verbiegen und zum Zerreißen der Drähte Anlaß geben. Bei ständigen Messungen muß das Metallrohr unterstützt werden; ein Bestreichen mit Lehm oder Schamotte ist ebenfalls zu empfehlen.

Eine von Heraeus, Hanau, ausgeführte Metallmontierung ist aus Fig. 79 ersichtlich.

Auf der Hartgummischeibe *A* ist das unten geschlossene Porzellanrohr *B* aufgesetzt. Zwischen *A* und *B* wird Asbestschnur eingelegt. Mit *A* durch Schrauben verbunden ist die Hartgummischeibe *C*, durch die die Drähte des Thermoelements durchgeführt sind; deren Enden werden an Klemmen angeschlossen, welche die Drahtenden des Galvanometers tragen. Das äußere Porzellanrohr ist zum Schutze gegen Bruch mit Asbestschnur umwickelt und in ein Eisenrohr *D* geschoben. Eine Eisenmuffe *E* ist darüber geschraubt, an ihr sind die Hartgummiplatten *A* und *C* befestigt.

Die Metallmontierung findet Anwendung bei Temperaturmessung der Winderhitzung der Hochöfen, bei Glüh- und Härteöfen (Tiegelöfen mit Blei-, Cyankali- und Chlorbaryumfüllung) usw.

Porzellanrohrmontierung für dauernde Messung hoher Temperaturen verwendbar. Die Rohre sind aus Marquardtscher Masse gefertigt und widerstehen einer Temperatur von 1660°, ohne weich oder leitend zu werden. Durch eine bei hoher Temperatur aufgebrachte Glasur sind sie für Gase und Dämpfe undurchlässig. Sie dürfen wegen Gefahr des Springens schroffem Temperaturwechsel nicht ausgesetzt werden. Das Pyrometer muß ganz langsam in den heißen Ofen geschoben und darf nicht von einer Stichflamme getroffen werden. Sie dürfen mechanisch nicht beansprucht werden, bei Temperaturen über 1000° C. ist der Einbau, wenn eine genügende Auflage nicht vorhanden ist, in vertikaler Stellung zu be-

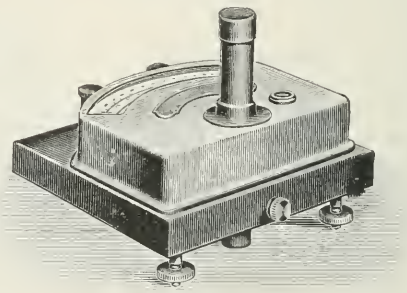


Fig. 80.

wirken. Ist nur ein horizontaler Einbau möglich, dann ist das Schutzrohr an mehreren Stellen zu stützen, oder besser, man schiebt es in ein Schamotte- oder Eisenrohr ein, aus dem es nur ca. 5 cm in den zu messenden Raum hineinragt. Man baut zuweilen die Schutzrohre nicht aus einem Stück, sondern aus dreien, die sich gegeneinander nicht verschieben können.

Die Porzellanrohrmontierung findet Anwendung zur Messung der Temperatur des Heißwindes bei Hochöfen, bei Glüh- und Härteöfen, in der keramischen Industrie und bei Feuerungsanlagen bei Temperaturen über 1000°, zur Temperaturmessung in den Retorten der Gasanstalten usw.

Quarzglasmontierung eignet sich vorzüglich für vorübergehende Messungen. Die Quarzrohre schmelzen erst über 1600° und sind gegenüber schroffstem Temperaturwechsel unempfindlich. Auch in der Weißglühhitze sind sie von großer mechanischer Festigkeit, so daß der Einbau in jeder Lage vorgenommen werden kann, auch wo der Betrieb Stöße und Erschütterungen nicht vermeiden läßt. Die Undurchlässigkeit für Gase und Dämpfe besteht nur bis ca. 1000°. Man verwendet zweckmäßig Rohre aus undurchsichtigem Quarz, welche

in ein Eisenrohr montiert werden, da Eisenoxyd und Flugasche das Quarzglas stark angreifen.

Die Quarzglasmontierung wird überall dort angewendet, wo Metallmontierung und Porzellanmontierung gebraucht werden, zweckmäßig für tiefere Temperaturen unter 1000^0 und dort, wo vorübergehende Messungen, wie bei den Retortenöfen der Gasanstalten oder in der Glasindustrie, zu machen sind.

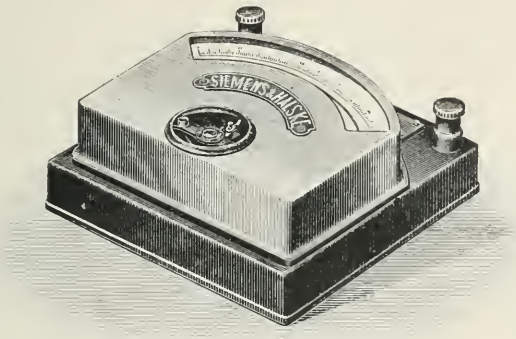


Fig. 81.

Graphitmontierung eignet sich zur Messung der Temperatur geschmolzener Metalle. Das Eintauchen in das geschmolzene Metall schadet nicht viel, wenn das Schutzrohr nicht zu lange im Ofen verbleibt, was ein Verbrennen des Graphits zur Folge hätte. Die Dauer bis zur richtigen Temperaturanzeige dauert 5 bis 8 Minuten.

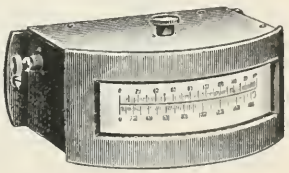


Fig. 82.

c) Zur Messung der thermoelektrischen Spannung werden Zeigergalvanometer verwendet, die als Millivoltmeter nach dem Deprez-d'Arsonvaltypus mit hohem inneren Widerstand gebaut werden. Es ist dadurch möglich, die Zuleitungen mit kleinerem Querschnitt anzuwenden. Ferner kann auch der Anschluß mehrerer Anzeigeapparate an dasselbe Thermoelement zur Kontrolle der Temperatur von verschiedenen Stellen aus und die Umschaltung des Anzeigeapparats auf beliebig viele Thermoelemente mit Hilfe eines gewöhnlichen Spannungsumschalters durchgeführt werden. Die Siemens & Halske A.-G. baut Galvanometer mit horizontaler (Fig. 80 und 81) und vertikaler (Fig. 82) Zeigereinstellung, letztere als Wandinstrumente. Die Zeiger folgen fast augenblicklich den Schwankungen der Temperatur und stellen sich infolge der guten Dämpfung nahezu aperiodisch ein (Preis 160—190 M).

Ein von der Firma Keiser und Schmidt gebaute Galvanometer ist in Fig. 77 (S. 220) wiedergegeben.

Die Instrumente erhalten eine Millivolt- und eine Temperaturskala. Sie können mit Ausnahme der Wandinstrumente auch mit zwei Meßbereichen ausgeführt werden, um ein Instrument zur Temperaturmessung mit zwei verschiedenen Thermoelementen benutzen zu können (Siemens und Halske).

Man kann das Galvanometer an einem beliebigen Orte, also z. B. im Zimmer des Betriebsleiters, aufstellen, jedenfalls aber nur an einem vor Erschütterungen sicheren Orte, z. B. auf einer Wandkonsole. Das Galvanometer muß stets, wenn es von seinem Platz entfernt werden soll, vorher arretiert werden. Nur wenn es auf fester Unterlage, am besten einer Wandkonsole, aufgestellt ist, darf die Arretierung gelöst sein. Die Auslösung (bei den Instrumenten von Keiser und Schmidt) geschieht durch vorsichtiges, langsames Herausschrauben der am oberen Teil des Galvanometergehäuses befindlichen Arretierungsschraube und macht sich dadurch kenntlich, daß der Zeiger zu schwingen beginnt. Nur wenn das Galvanometer genau wagerecht aufgestellt ist, wird sich der Zeiger auf den Nullpunkt einstellen und das Instrument richtig anzeigen. Um dieses zu erreichen, ist folgende Einrichtung getroffen. Die Achse des den Zeiger tragenden umwickelten kleinen Rahmens endigt oben in einem kleinen, runden Metallscheibchen. Bei richtiger Einstellung der drei Fußschrauben des Galvanometers muß sich dieses Scheibchen genau in der Mitte der kreisrunden Ausbohrung, in welcher es spielt, befinden. Der Widerstand des Leitungsdrahtes darf 1 Ohm nicht wesentlich übersteigen. Für die in den meisten Fällen in Betracht kommenden Entfernungen zwischen Element und Galvanometer bis zu 100 Meter genügt isolierter Kupferdraht von 2 mm Stärke. Die Angaben der jedem Pyrometer bzw. Element beigefügten Tabelle, welche das Ergebnis der von der Physik.-Technischen Reichsanstalt vorgenommenen Eichung enthält, sind für den Fall gültig, daß die Verbindungsstellen der Elementdrähte mit den Zuleitungsdrähten in schmelzendem Eis liegen, also eine Temperatur von 0^0 haben. Ist die Temperatur an dieser Stelle eine höhere, so muß die Skala des Galvanometers mittels des Kurbelgriffs um die Anzahl der höheren Temperaturgrade von rechts nach links verrückt werden, so daß beispielsweise bei einer Temperatur von 20^0 der freischwingende Zeiger sich nicht auf 0^0, sondern auf 20^0 einstellt. Man kann natürlich auch den Angaben des auf 0^0 eingestellten Galvanometers die Differenz in der Temperatur zurechnen, und zwar für Messungen über 1000^0 C etwa die halbe, bei geringerer Temperatur die ganze Temperaturdifferenz in Rechnung stellen.

Diese Korrekturen vermeidet eine von Siemens & Halske ausgeführte Form des thermoelektrischen Pyrometers, welche in Fig. 83 dargestellt ist.

Die Drähte des Elements sind durch zwei Porzellanrohre P und P_1 isoliert. Der auf dem schützenden Eisenrohre aufgeschraubte Metallteller M trägt das Porzellangefäß G. Dieses umschließt die Drähte

d d, welche mit den Drähten *a a* verbunden sind, aber durch Gummischläuche, welche in der Figur nicht gezeichnet sind, voneinander isoliert werden. Durch das Porzellangefäß wird Kühlwasser zugeführt, für sehr genaue Messungen kann die Temperatur durch Eiswasser dauernd auf 0° C gehalten werden, so daß jede Korrektur entfällt.

Von der Siemens & Halske A.-G. werden registrierende Pyrometer gebaut. Die Anzeigen des Instrumentes erfolgen im allgemeinen einmal pro Minute, für besondere Zwecke bis zu viermal in der Minute. Durch eine automatisch wirkende Umschaltvorriehtung ist es möglich geworden, die Anzeigen von 5 Thermoelementen durch ein Instrument besorgen zu lassen. Allerdings erfolgt die Aufzeichnung für jedes einzelne Thermoelement nicht kontinuierlich, da das Instrument nur immer unter der Wirkung eines der Thermoelemente stehen kann, doch lassen sich die zusammengehörigen Kurvenstücke durch Abzählen und mit Hilfe der Teilung des Papierstreifens, auf dem die Registrierung erfolgt, herausfinden. (Preis eines registrierenden Pyrometers mit Registrierintervall 1 Minute 630 M, eines registrierenden Pyrometers mit Anschluß von 5 Thermoelementen und automatischem Umschalter 980 M.)

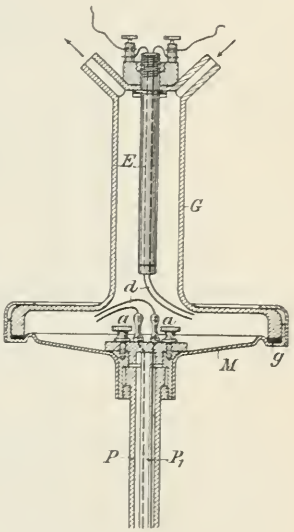


Fig. 83.

Das Pyrometer von Ch. Fery (Génie Civil, Bd. **43**, 72) repräsentiert eine Vereinigung des thermoelektrischen mit dem optischen Pyrometer. Es basiert auf dem Stefan-Boltzmannschen Gesetze, wonach die Gesamtstrahlung des absolut schwarzen Körpers proportional der 4. Potenz der absoluten Temperatur ist. Es besteht aus einem Fernrohr mit bikonvexem Objektiv *O* aus Flußspat (Fig. 84). Ein aus feinen Eisen- und Konstantandrähten bestehendes Fadenkreuz *F* befindet sich im Inneren des Fernrohres. Die Drähte sind an der Kreuzungsstelle zusammengelötet, ihre Enden führen nach außen an Klemmen, an die das Galvanometer *G* angeschlossen ist. Die vom Objektiv gesammelten Wärmestrahlen werden auf die im Brennpunkte befindliche Lötstelle des Eisenkonstantanelementes geworfen, erzeugen dort einen Thermostrom, der vom Galvanometer *G* gemessen wird.

L. Zur Messung tiefer Temperaturen verwendet man verschiedene Instrumente. Alkoholthermometer haben ein Meßbereich von — 100° C bis + 78° C. Die Ausdehnung des Alkohols ist eine sehr ungleichmäßige, so daß die Teilstriche der Skala ungleich weit voneinander liegen. Alkohol haftet leicht an der Wandung der Thermometerkapillare; er zeigt auch den Nachteil des

Überdestillierens nach den oberen Teilen der Kapillare, so daß besonders bei tiefen Temperaturen die Ablesungen sehr ungenau werden.

Toluolthermometer messen Temperaturen von — 100° bis + 80°.

Schwefelsäurethermometer, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt sind, besitzen einen Meßbereich von etwa — 88° bis +114°.

Für tiefere Temperaturen dienen Äthermometer (bis—117°) und Petroläthermometer (bis — 200°) als Meßinstrumente. Pentanthermometer (bis — 200°) werden ebenfalls verwendet.

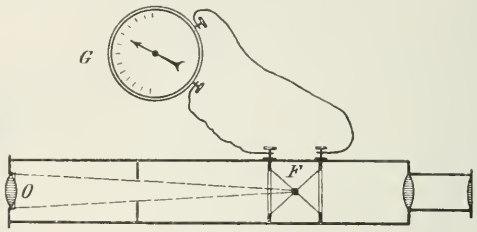


Fig. 84.

Von elektrischen Pyrometern finden die Widerstandspyrometer (s. S. 217) und Thermoelemente, vorzüglich Kupfer- und Eisen-Konstantanelemente (s. S. 221) ausgedehnte Verwendung für Messung extrem tiefer Temperaturen.

VIII. Berechnung der Analysen.

Für technische Laboratorien ist noch weit mehr als für wissenschaftliche jede Abkürzung der Rechnungen willkommen, um so mehr, wenn sie zugleich zur Vermeidung von Irrtümern beiträgt. Die Anwendung von vierstelligen Logarithmen ist für die meisten Fälle nicht ausreichend, da ja hier die vierte Stelle schon unsicher ist; fünfstellige reichen für fast alle Fälle aus. Von vielen vorgezogen werden Rechentafeln, welche direkt Produkte mehrstelliger Zahlen angeben, wie die alten Crelischen oder von neueren z. B. diejenigen von Zimmermann (Berlin, Ernst & Sohn). Noch bequemer sind speziell für chemische Zwecke berechnete Tafeln, wie sie z. B, im „Fresenius“ und als besonderes Werk in ausgedehnterer Form in Kohlmann und Frerichs, Rechentafeln zur quantitativen chemischen Analyse zu finden sind.

Am meisten empfehlen kann man die Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker von F. W. Küster die in kompendiösester und entsprechend übersichtlicher und billiger Form fast alles vereinigen, was der Chemiker für analytische Zwecke braucht. Ein von Tisza (Chem.-Ztg. **32**, 392; 1908) angegebener Rechenschieber zum Gebrauche in chemischen Laboratorien wird in vielen Fällen gute Dienste leisten.

Natürlich reichen die veröffentlichten Tafeln für viele Spezial-

zwecke nicht aus, und man wird sich dann solche selbst konstruieren müssen. Sehr gute Dienste leistet es schon, wenn man die Vielfachen eines oder mehrerer häufig gebrauchter Reduktionsfaktoren von 1—10 vor seinem Schreibplatze fixiert, wie z. B. die in diesem Werke im Abschnitt „Schwefelsäure" (auch die S. 175) gegebenen Faktoren beim Gebrauche des Nitrometers.

Sowohl bei wissenschaftlichen wie bei technischen Analysen ist es allgemeine Regel, die Berechnung bis auf eine, aber nur eine Stelle weiter als diejenige, welche man für sicher halten kann, auszudehnen. Wenn es eine Methode gestattet, Zehntelprozente mit Sicherheit zu bestimmen, so dürfen wir bei der Aufstellung der Resultate nie mehr als die zweite Dezimalstelle der Prozente angeben. Für gewisse Zwecke darf sogar dies nicht geschehen, um die kaufmännischen Beamten nicht zu verwirren; wenn z. B. ein Erz nach ganzen Prozenten eines Bestandteiles bezahlt wird, so wird man bei dem Analysenbericht oft eben nur ganze Prozente angeben, höchstens aber Viertel oder Zehntel. (Genaueres hierüber s. bei Kohlrausch, Lehrb. der prakt. Physik und Ostwald-Luther, Physik.-Chemische Messungen.)

Selbstverständlich dürfen wir hier nicht zwei ganz verschiedene Fälle miteinander verwechseln. Wo wir den Hauptbestandteil einer Substanz zu ermitteln haben, der vielleicht 50, 80 oder 90 Proz. derselben ausmacht, da werden wir so gut wie nie über die zweite Dezimale der Prozente hinausgehen können, denn selbst die erste wird nur ausnahmsweise sicher zu ermitteln sein. Auch in den meisten anderen Fällen wird es nutzlos oder geradezu irreführend sein, mehr als zwei Dezimalstellen der Prozente anzugeben. Wo es sich aber um Ermittelung eines nur in ganz geringen Mengen vorkommenden Bestandteiles handelt, z. B. Gold in einem Quarze oder Phosphor in Stahl oder Ammoniak in Trinkwasser usw., da werden Hundertstel oder selbst Tausendstel von Prozent der Ursubstanz anzuführen sein, wenn unsere Methoden eben gestatten, dies zu bestimmen, und wenn es zugleich auf so geringe Mengen ankommt.

Die Frage, welche Atomgewichte zur Berechnung der Analysen zugrunde zu legen sind, ist heute eindeutig entschieden zugunsten der von der Internationalen Atomgewichtskommission herausgegebenen Atomgewichtstabelle, welche auf der Basis — Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16 — aufgebaut ist. Die von der Atomgewichtskommission Anfang 1909 aufgestellten Atomgewichte sind in der folgenden Tabelle angeführt, sie liegt sämtlichen Zahlenangaben dieser Auflage zugrunde.

Was die Darstellung der Analysenergebnisse betrifft, so sind am V. Int. Kongreß f. angew. Chemie 1903 folgende Sätze angenommen worden:

Es ist dringend erwünscht:

1. In allen Fällen bei Angabe der Analysenergebnisse hinter die Namen die Formeln zu setzen;

2. Unter dem Namen einer Säure nur diese selbst, nicht aber das Anhydrid, noch das Ion der Säure zu verstehen;

Atomgewichte, O = 16 (1909).

Aluminium	Al	27,1	Neon	Ne	20
Antimon	Sb	120,2	Nickel	Ni	58,68
Argon	Ar	39,9	Niobium	Nb	93,5
Arsen	As	75,0	Osmium	Os	190,9
Baryum	Ba	137,37	Palladium	Pd	106,7
Beryllium	Be	9,1	Phosphor	P	31,0
Blei	Pb	207,10	Platin	Pt	195,0
Bor	B	11,0	Praseodymium	Pr	140,6
Brom	Br	79,92	Quecksilber	Hg	200,0
Caesium	Cs	132,81	Radium	Ra	226,4
Calcium	Ca	40,09	Rhodium	Rh	102,9
Cerium	Ce	140,25	Rubidium	Rb	85,45
Chlor	Cl	35,46	Ruthenium	Ru	101,7
Chrom	Cr	52,1	Samarium	Sm	150,4
Dysprosium	Dy	162,5	Sauerstoff	O	16,00
Eisen	Fe	55,85	Scandium	Sc	44,1
Erbium	Er	167,4	Schwefel	S	32,07
Europium	Eu	152,0	Selen	Se	79,2
Fluor	F	19,0	Silber	Ag	107,88
Gadolinium	Gd	157,3	Silicium	Si	28,3
Gallium	Ga	69,9	Stickstoff	N	14,01
Germanium	Ge	72,5	Strontium	Sr	87,62
Gold	An	197,2	Tantal	Ta	181,0
Helium	He	4,0	Tellur	Te	127,5
Indium	In	114,8	Terbium	Tb	159,2
Iridium	Ir	193,1	Thallium	Tl	204,0
Jod	J	126,92	Thorium	Th	232,42
Kadmium	Cd	112,40	Thulium	Tu	168,5
Kalium	K	39,10	Titan	Ti	48,1
Kobalt	Co	58,97	Uran	U	238,5
Kohlenstoff	C	12,00	Vanadium	V	51,2
Krypton	Kr	81,8	Wasserstoff	H	1,008
Kupfer	Cu	63,57	Wismut	Bi	208,0
Lanthan	La	139,0	Wolfram	W	184,0
Lithium	Li	7,00	Xenon	X	128
Lutetium	Lu	174	Ytterbium (Neo-ytterbium,	Yb	172
Magnesium	Mg	24,32	Yttrium	Y	89,0
Mangan	Mn	54,93	Zink	Zn	65,37
Molybdän	Mo	96,0	Zinn	Sn	119,0
Natrium	Na	23,00	Zirkonium	Zr	90,6
Neodym	Nd	144,3			

3. Bei der Berechnung von Metalloxyden und Säureanhydriden zu schreiben: Schwefelsäure (-anhydrid) SO_3 oder Schwefelsäure (berechnet als Anhydrid) SO_3.

Zu einer einheitlichen Darstellung der Analysenergebnisse ist es auch trotz der Arbeiten der Internationalen Analysenkommission (s. Bericht der Internationalen Analysenkommission an dem VI. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906, erstattet von G. Lunge, S. 226 ff.) nicht gekommen. Zur gleichen Frage nimmt Hopkins (Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1312; 1907) Stellung.

Spezieller Teil.

Technische Gasanalyse.[1]

Von

Professor Dr. G. Lunge und Privatdozent Dr. E. Berl.

Untersuchung von Heiz- und Verbrennungsgasen.

Probenahme. Gasanalysen werden sehr häufig zur Untersuchung von Heiz- und Verbrennungsgasen ausgeführt. Dabei ist die richtige Ausführung der Probenahme ebenso wichtig wie die Analysenmethoden.

Für die Probenahme ist zu berücksichtigen, daß die Feuergase nur bei sog. Schüttfeuerungen oder den mechanisch ununterbrochen beschickten Feuerungen eine einigermaßen konstante Zusammensetzung haben. Bei den gewöhnlichen Feuerungen, welche periodisch beschickt werden, schwankt die Zusammensetzung der Gase meist sehr bedeutend. Bei einer Dampfkesselfeuerung z. B.

	1 Min. nach d. Schüren	12 Min. später
Kohlendioxyd	13,5 Proz.	4,0 Proz.
Kohlenoxyd	0 -	0 -
Sauerstoff	5,5 -	16,5 -
Stickstoff	81,0 -	79,5 -
Rauch	vorhand.	0 -

Hier hat daher die Untersuchung einer einzelnen Probe selten Wert. Durchaus ungenügend ist auch die Untersuchung einer sog. Durchschnittsprobe, da selbst bei konstantem Ansaugen der Probe kaum jemals ein den tatsächlich abziehenden Gasmengen entsprechender Bruchteil gesammelt werden kann, so daß eine wirkliche Durchschnittsprobe nicht erzielt wird. Aber selbst wenn dies der Fall wäre, so würde diese Einzelanalyse selten brauchbare, oft sogar ganz falsche Schlüsse über die fragliche Feuerung veranlassen.

Ein zutreffendes Urteil über eine Feuerung kann man nur durch mehrere rasch hintereinander ausgeführte Einzel-

[1] Mit teilweiser Benutzung des von F. Fischer in der 5. Auflage verfaßten Beitrages. Spezielle Methoden der technischen Gasanalysen finden sich in anderen Abschnitten dieses Werkes, z. B. Schweflige Säure, Leuchtgas usw.

analysen gewinnen, da man nur hierdurch den Einfluß des Schürens u. dgl. feststellen kann. Kennt man den Brennstoff auch nur einigermaßen, so kann man aus der Gesamtmenge von Kohlendioxyd und Sauerstoff ersehen, ob irgend nennenswerte Mengen Kohlenoxyd u. dgl. zugegen sein können[1]), so daß die Bestimmung von Kohlendioxyd und Sauerstoff genügt.

Um die geringen Mengen von brennbaren Gasen zu bestimmen, welche in normalen Verbrennungsgasen vorkommen können, sind selbst genaue maßanalytische Verfahren unzureichend. Hier muß die Gewichtsanalyse mit einer während eines längeren Zeitraumes unmittelbar durch die Apparate angesaugten Probe (nicht mit eingeschaltetem Gasometer u. dgl.) ausgeführt werden, indem man 10—20 Liter Feuergase durch Kalilauge und ein Chlorcalciumrohr, dann durch ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd und zur Aufnahme des gebildeten Kohlendioxyds und Wasser durch entsprechende Absorptionsgefäße leitet, gleichzeitig aber auch je alle 5 oder 10 Minuten eine Augenblicksprobe macht, um den Gang der Verbrennung verfolgen zu können (Dingler polyt. Journ. **251**, 323; 1884; Fischers Jahresb. **16**, 1295; 1885; Fischer, Taschenbuch für den Feuerungstechniker, 6. Aufl., S. 42). Durch die weiter unten beschriebenen Apparate für kontinuierliche Gasanalyse ist das Bestimmungsverfahren außerordentlich vereinfacht worden.

Eine alte Methode zur oberflächlichen Beurteilung einer Feuerung ist die Einführung eines brennenden Kienspans in die abziehenden Gase; brennt derselbe weiter, so ist starker Sauerstoffüberschuß vorhanden. In entsprechender Weise wollen Schäffer und Budenberg (DRP. 42 393; Zeitschr. f. angew. Chem. **1**, 167; 1888) sowie Hempel (Chem. Ind. **9**, 98; 1886) eine Gasflamme in den abziehenden Verbrennungsgasen brennen lassen. Pfeiffer (Journ. f. Gasbeleucht. **41**, 605; 1898) will den Sauerstoffüberschuß durch Phosphor, Rygard (ebenda **48**, 329; 1905) durch Kohle ermitteln.

Vielfach ist vorgeschlagen worden, den Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase aus dem spez. Gewicht der

[1]) Da $C + O_2 = CO_2$, so geben auch die in der Luft enthaltenen 21 Proz. Sauerstoff 21 Proz. Kohlendioxyd; dagegen verschwinden nach $H_2 + O = H_2O$ für je 2 kg Wasserstoff 11.2 cbm Sauerstoff. Für eine Kohle z. B. mit

Kohlenstoff	84 Proz.
Wasserstoff	4 -
Sauerstoff	8 -
Asche, Wasser u. dgl.	4 -

kommen bei der Verbrennung in Betracht für 1 kg 0.84 kg Kohlenstoff und 0,3 kg Wasserstoff. Für je $7 \times 22{,}26$ cbm Kohlendioxyd wird daher $0{,}75 \times 22{,}4$ cbm Sauerstoff für die Analyse verschwinden. Enthalten daher die Feuerungsgase 14 Proz. Kohlendioxyd, so müssen bei vollständiger Verbrennung im Mittel noch 5,5 Proz. Sauerstoff vorhanden sein. Nach dem Aufgeben frischer Kohle wird der Sauerstoffgehalt verhältnismäßig geringer (4—5 Proz.), nach der Entgasung aber höher (6—7 Proz.) sein. Analysen, welche diesen Bedingungen nicht entsprechen, sind falsch und daher mit größter Vorsicht zu wiederholen (Fischers Jahresb. **18**, 200 u. 202; 1887; Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 599; 1890).

Gase abzuleiten. Uehling und Steinhart (Fischers Jahresbericht **27**, 1166; 1896) wollen zu diesem Zweck die Ausströmungsgeschwindigkeit benutzen. Lux und Precht (ebenda **24**, 1205; 1893) führen das Gas durch eine Hohlkugel, Pfeiffer (DRP. Nr. 78 612) und Arndt (DRP. 70 829, 125 470, 129 613) saugen die Rauchgase durch einen an einer Wage hängenden Behälter, während Siegert (Zeitschr. Verein deutsch. Ingen. **32**, 1090; 1888; **37**, 595; 1893) die Gase durch einen Behälter führt, in welchem die Hohlkugel an einem Wagebalken schwebt. Letztere haben die Apparate so eingerichtet, daß der Zeiger direkt den Prozentgehalt an Kohlensäure angibt. Eine Schnellgaswage (geliefert von G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg) beschreibt Dosch (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 452; 1907, s. später). Da auf das spez. Gewicht der Gase nicht nur Kohlensäure, sondern auch Wasserdampf, unverbrannte Gase u. dgl., ferner der Druck derselben einwirken, so sind die so gefundenen Zahlen nur als Näherungswerte anzusehen, die lediglich zur gewöhnlichen Betriebsaufsicht von Dampfkesselfeuerungen u. dgl. dienen können. Immer ist die chemische Untersuchung der zweckentsprechend genommenen Gasproben in erster Linie maßgebend.

Probenahme[1]). Bei der Entnahme der Gasprobe wird man die Entnahmestelle berücksichtigen. Abgase wird man nach Winkler noch vor dem Eintritt in den Schornstein entnehmen, weil in diesem durch Nebenluft eine Verdünnung der Gase eintreten kann. Ferner wird man nach Winkler einen möglichst starken Gasstrom absaugen und durch ein T-Rohr einen schwachen Nebenstrom davon zur Analyse benutzen. Zum Ansaugen der Gasproben verwendet man Saugrohre, die bei der betreffenden Temperatur nicht in chemische Wechselwirkung mit dem Gase treten und der Einwirkung der Temperatur widerstehen. Wenn möglich, verwendet man Saugrohre aus Glas, die chemisch indifferent sind und sich leicht reinigen lassen. Für das Entnehmen von Gasproben aus heißen Räumen, dort wo Glas schmelzen würde, werden mit Vorteil Porzellanrohre angewendet. Deren Länge ist so zu bemessen, daß die Gase sich genügend abkühlen, bevor sie in die Weiterleitung, aus Glasrohr bestehend eintreten. Der Nachteil der Porzellanrohre besteht darin, daß sie schroffen Temperaturwechsel nicht auszuhalten vermögen, sie müssen beim Einsetzen gut vorgewärmt werden, wenn sie nicht springen sollen, Diesen Nachteil besitzen Quarzrohre nicht, welche bis 1000 Grad (s. S. 224) angewendet werden können. Bei höheren Temperaturen sind sie nicht mehr gasdicht. Unglasierte Tonrohre sind gasdurchlässig und daher nicht zu empfehlen. Die Rohre werden in die Öffnung des Gasbehälters eingesetzt und die Zwischenräume mit Lehm, Schamotte, Ton u. dgl. gut verstrichen.

[1]) Die hier gegebenen Vorschriften dienen nicht nur für Heiz- und Verbrennungsgase, sondern größtenteils auch für andere Fälle der Gasanalyse.

Zum Absaugen der Gase aus Bessemerbirnen verwendet Fischer (Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. **46**, 1006, 1367; 1902) folgend beschriebenes Saugrohr (Fig. 85).

Fig. 85.

Ein Porzellanrohr *e*, das 5 cm aus dem stützenden Eisenrohre *b* herausragt, und das mit diesem durch Schamottemasse *a* verbunden ist, wird wagerecht über die Mündung der Bessemerbirne gelegt, so daß das Ende des Porzellanrohres gerade in den Gasstrom hineinreicht. An das Porzellanrohr ist bei *c* mit Ton und Wasserglas ein Glasrohr *z* angefügt, das mittels Gummischlauches mit einer Anzahl Glaskugeln *n*, die mit Zu- und Abführungskapillaren versehen sind, verbunden ist. Mittels Aspiratoren (zu diesem Zwecke eignen sich entweder aus Glas oder Metall gefertigte und mit Wasser gefüllte Gefäße oder aus Kautschuk bestehende Saug- und Druckpumpen) werden die Gase angesaugt, die Glaskugeln damit gefüllt, und von zwei zu zwei Minuten eine Kugel abgeschmolzen.

Um dieses Abschmelzen auch im Freien ausführen zu können, verwendet Fischer eine kleine Öllampe (Fig. 86 in ½ natürl. Größe) mit entsprechendem Dochthalter *d*. Der mit sogen. Bajonettverschluß darauf zu befestigende Blechaufsatz *B* ist unten mit Luftlöchern *c*, oben mit einer größeren Öffnung und seitlich mit einem runden Ausschnitt *e* versehen, aus welchem die durch die Lötrohrspitze *n* (mit angesetztem Kautschukschlauch und Mundstück) hervorgebrachte Lötrohrflamme austritt.

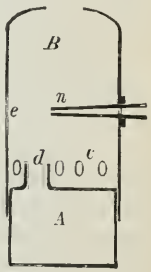


Fig. 86a.

In vielen Fällen werden Saugrohre aus Metall (Eisen, Kupfer, Silber, Platin) angewendet. Man wird immer die Möglichkeit, daß chemische Reaktionen zwischen Rohrmaterial und Gas vor sich gehen können, berücksichtigen müssen. Speziell bei Anwendung von Eisenrohren kann durch Rost usw. eine totale Änderung der Gaszusammensetzung herbeigeführt werden (Fischer, Dingl. polyt. Journ. **232**, 528; 1879). Man wird deshalb für möglichst gute Kühlung der Metallrohre

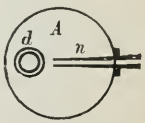


Fig. 86b.

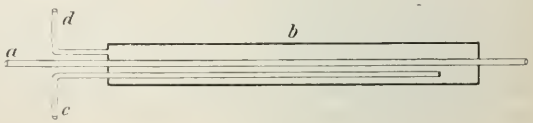


Fig. 87.

zu sorgen haben, schon aus dem Grunde, damit die angesetzten Korke und Schläuche nicht verbrennen. Drehschmidt (s. Post, Chem. techn. Analyse, 3. Aufl., S. 110) verwendet ein aus Kupfer gefertigtes

Saugrohr *a* (Fig. 87), das 4—5 mm weit ist und in einen Kühler *b* ein gesetzt ist, durch dessen Zuflußrohr *c* kaltes Wasser eintritt.

Treadwell (Quantitative Analyse, 4. Aufl., S. 548) empfiehlt eine ähnliche, der St. Claire Deville'schen heißkalten Röhre nachgebildete Konstruktion des wassergekühlten metallenen Saugrohres (Fig. 88). Das Kühlwasser tritt in raschem Strome bei *a* ein, und bei *b* aus, das Gas wird bei *c* entnommen.

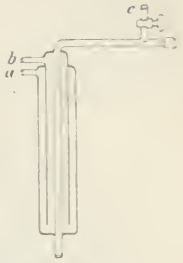


Fig. 88.

Sammel-, Aufbewahrungs- und Transportgefäße für Gasproben.

Das längere Aufbewahren von Gasproben ist, wenn möglich, zu vermeiden und die Analyse des von der Entnahmestelle in den Untersuchungsapparat übergeführten Gases unverweilt vorzunehmen.

Kann man die Anwendung von Sperrwasser nicht umgehen, so sind die Gasproben mit möglichst kleiner Berührungsfläche mit der Flüssigkeit zusammenzubringen, jedenfalls aber nicht durch das Sperrwasser zu leiten, weil sonst eine wesentliche Änderung in der Gaszusammensetzung erfolgt, da Wasser gegenüber den einzelnen Bestandteilen verschieden starke lösende Kraft besitzt.

Wenn die Gase behufs Aufbewahrung und Transport gesammelt werden müssen, so wird man nicht nur für völlig dichten Abschluß der Sammelgefäße sorgen, sondern auch dafür, daß eine Veränderung in der Gaszusammensetzung, z. B. durch Wasser im Gase oder im Gefäße, unmöglich eintreten kann. Sammelgefäße aus Kautschuk sind, auch wenn sie im Inneren mit einer Fettschicht ausgekleidet werden, zu vermeiden, da Gase wie Wasserstoff und schweflige Säure durch die Hülle zu diffundieren vermögen.

Am sichersten sind Glasgefäße (s. Fig. 85), welche man nach der Füllung zuschmilzt. Behufs Öffnung ritzt man die Kapillaren mit einem Feilstrich vorsichtig an, schiebt Kautschukschläuche darüber, füllt diese mit Wasser oder einer anderen Sperrflüssigkeit, bricht nun die Kapillaren innerhalb der Schläuche ab und verdrängt das Gas durch die Sperrflüssigkeit in die Gasbürette.

In vielen Fällen wird das Zuschmelzen entbehrlich sein, indem man die Kapillaren mit Gummischlauch, Drahtligaturen und Quetschhahn schließt oder durch gut eingeschliffene Glashähne in den Zu- und Ableitungsrohren für sicheren Gasabschluß sorgt. Für die Entnahme von Wetterproben aus Steinkohlengruben empfiehlt Winkler (Technische Gasanalyse S. 24) Sammelgefäße aus Zinkblech, bestehend aus einem 50 cm langen, 16 cm im Durchmesser haltenden Zylinder mit konischen Endverjüngungen von 5 cm Länge. Der Verschluß erfolgt beiderseits durch weiche Kautschukpfropfen. Zur Füllung

wird das Gefäß mit Wasser gefüllt, und das Ansaugen der Wetterluft durch dessen Ausfließen bewirkt.

Zum Sammeln größerer Mengen des bei der Analyse hochprozentiger Gase nicht absorbierbaren Gasrestes beschreiben Treadwell (Quant. Analyse 4. Aufl. S. 606) und Franzen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 395; 1908) einfache und zweckmäßige Vorrichtungen.

Absorptionskoeffizienten einiger Gase im Wasser.

Bei Gasanalysen ist die Löslichkeit von Gasen im Sperrwasser zu berücksichtigen (s. oben).

Die nachfolgende Tabelle enthält die von Bunsen (Gasometr. Methoden, 2. Aufl., S. 384), Winkler (Ber. **24**, 99, 3606, 3609; 1891; Zeitschr. f. physik. Chem. **9**, 173; 1892; s. a. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 599), Bohr und Bock (Wied. Ann. **44**, 318; 1891) und v. Than (Ann. **123**, 187; 1862) ermittelten Absorptionskoeffizienten α. (α ist das von einem Volum Flüssigkeit bei der Temperatur t^0 aufgenommene Volum eines Gases (reduz. auf 0^0 und 760 mm), wenn der Partialdruck des Gases 760 mm beträgt.)

t	10°	15°	20°	25°	30°	35°
Sauerstoff	0.038	0.034	0.031	0.028	0.026	0.024
Wasserstoff	0.020	0.019	0.018	0.018	0.017	0.017
Stickstoff	0.020	0.018	0.016	0.015	0.014	0.013
Chlor	3.095	2.635	2.260	1.985	1.769	1.575
Kohlenoxyd	0.028	0.025	0.023	0.021	0.020	0.019
Kohlendioxyd	1.194	1.019	0.878	0.759	0.665	0.592
Schwefelwasserstoff	3.520	3.056	2.672	—	—	—
Ammoniak	910.4	802.4	710.6	634.6	—	—
Schwefeldioxyd	56.65	47.28	39.37	32.79	27.16	22.49
Methan	0.042	0.037	0.033	0.030	0.028	0.025
Äthylen	0.162	0.139	0.122	0.108	0.098	—
Propylen	0.280	0.237	0.221	—	—	—
Acetylen	1.31	1.15	1.03	0.93	0.84	—
Luft	0.023	0.020	0.019	0.017	0.016	0.015

Demnach löst Wasser besonders Ammoniak, Schwefeldioxyd und Chlor und ist bei Anwesenheit dieser Gase als Sperrflüssigkeit nicht zu verwenden. Auch für Kohlendioxyd, ferner Acetylen, Propylen und Äthylen ist das Lösungsvermögen beträchtlich, es empfiehlt sich daher, das Sperrwasser, welches mit der Gasprobe in Berührung kommt, vorher mit einer anderen Menge des zu untersuchenden Gases zu schütteln. Besonders bei der Analyse hochprozentiger Gase kommt dieser Umstand, ferner das Lösungsvermögen der wäßrigen Sperrflüssigkeit für Luft in Betracht (s. Stock und Nielsen, Ber. **39**, 3389; 1906).

Bestimmung der Gase durch Absorption.

Im Nachfolgenden seien die hauptsächlichsten Absorptionsmittel für Gase zusammengestellt. Sie werden (mit Ausnahme von Phosphor für die Sauerstoffabsorption) in gelöstem Zustande verwendet, und die Konstruktion der Absorptionsapparate sollte dahin gerichtet sein, diese Absorptionslösungen mit dem zu absorbierenden Gase in möglichst innige Berührung bringen zu lassen.

I) Absorptionsmittel für Kohlendioxyd (Chlor, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und andere saure Gase). Als Reagens dient eine Lösung von 250 g reinem, aber nicht durch Alkohol gereinigten Kaliumhydroxyd in 800 ccm Wasser. 1 ccm dieser Lösung absorbiert mindestens 40 ccm Kohlendioxyd. In Fällen, wo man durch Schütteln die Berührung von Gas und Absorptionsflüssigkeit innig gestalten kann, sind schwächere Lösungen anwendbar; bei Orsat-Apparaten verwendet man zweckmäßig konzentriertere Lösungen. Ätznatron greift Glas stärker an, ferner scheidet sich das gebildete Natriumcarbonat bald aus, daher ist es weniger zu empfehlen.

II. Absorptionsmittel für schwere Kohlenwasserstoffe. Als schwere Kohlenwasserstoffe werden in der Gasanalyse angesprochen: die Olefine der allgemeinen Formel $C_n H_n$, besonders Äthylen $C_2 H_4$, Propylen $C_3 H_6$, Butylen $C_4 H_8$, die Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n-2}$, besonders das Acetylen $C_2 H_2$, und die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe $C^n H_{2n-6}$, besonders Benzol $C_6 H_6$ und Toluol $C_7 H_8$.

Als Absorptionsmittel dienen rauchende Schwefelsäure oder Bromwasser.

1. Rauchende Schwefelsäure mit einem Gehalte von 20—25 Proz. freiem SO_3. Zur völligen Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe genügt fünfminutenlanges Schütteln des Gases mit der rauchenden Schwefelsäure. Äthylen wird in Äthionsäure $C_2 H_6 S_2 O_7$, Acetylen in Acetylenschwefelsäure $C_2 H_4 SO_4$, Benzol in Benzolsulfonsäure $C_6 H_5 SO_3 H$ übergeführt. Nach beendeter Absorption müssen die im Gase verbliebenen Säuredämpfe durch Kalilauge entfernt werden.

2. Bromwasser. Als Reagens wird gesättigtes Bromwasser mit etwas überschüssigem Brom angewendet. Nach vollzogener Absorption muß auch hier die Entfernung der Bromdämpfe durch Kalilauge erfolgen. Äthylen und Acetylen werden durch Brom unter Bildung der entsprechenden Bromide absorbiert. Benzol wird nach Winkler (Zeitschr. f. analyt. Chem. **28**, 285; 1889) nur sehr träge, indes nach Treadwell und Stokes (Ber. **21**, 3131; 1888) quantitativ absorbiert. Demnach lassen sich Äthylen und Benzol nicht durch einfache Behandlung mit Bromwasser trennen. Verwendet man zur Absorption titriertes Bromwasser, so läßt sich durch Ermittlung des zur Bildung von Äthylenbromid verbrauchten Broms die Menge des neben Benzol vorhandenen Äthylens bestimmen. (Haber und Oechel

häuser, Journ. f. Gasbeleucht. **39**, 804; 1896, **43**, 1; 1900, Ber. **29**, 2700; 1896.)

III. Absorptionsmittel für Sauerstoff. 1. Feuchter Phosphor (Lindemann, Zeitschr. f. analyt. Chem. **18**, 158; 1879). Zur Verwendung kommen unter Wasser geformte dünne Stangen von weißem (gelbem) Phosphor. Die Aufnahme von Sauerstoff erfolgt unter Bildung von phosphoriger Säure, welche in Wasser leicht löslich ist. Bei der Absorption von Sauerstoff durch Phosphor sind folgende Punkte zu beobachten:

a) Die Absorption sollte bei 15—20° durchgeführt werden, unterhalb 15° ist die Reaktion zu träge und für den beabsichtigten Zweck unbrauchbar.

b) Ist das zu untersuchende Gas zu sauerstoffreich, dann wird der Sauerstoff vom Phosphor nicht aufgenommen. Gase, welche über 50—60 Proz. Sauerstoff enthalten, müssen mit Stickstoff oder Wasserstoff verdünnt werden, bis der Sauerstoffgehalt die obigen Grenzen unterschreitet, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß dann manchmal die Absorption explosionsartig verläuft.

c) Die Gegenwart gewisser Körper verzögert oder verhindert die Sauerstoffabsorption durch Phosphor. Zu diesen Stoffen gehören Äthylen, Acetylen, Benzol, Chlor, Schwefel, Schwefelwasserwasserstoff, schweflige Säure, Stickstoffperoxyd, Ammoniak, Alkohol, Äthyläther, Teer, flüchtige Öle. Die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure entfernt in den meisten Fällen diese störenden Bestandteile.

d) Das mit Phosphor gefüllte Absorptionsgefäß muß im Dunklen aufbewahrt werden. Am Lichte überzieht sich der weiße Phosphor mit einer Schicht roten Phosphors, welcher die Absorption von Sauerstoff verhindert.

2. Alkalische Pyrogallollösung (Liebig, Ann. **77**, 107; 1851). Man verwendet die Mischung von 1 Vol. wäßriger Pyrogallollösung (1 : 3 Wasser) mit 5 Vol. Kalilauge (3 : 2 Wasser). Wenn angängig, mischt man die Lösungen erst im Absorptionsgefäße, um die Oxydation durch Luftsauerstoff zu vermeiden. 1 ccm der Lösung absorbiert nach Winkler 13 ccm Sauerstoff. Die Absorption ist genügend gut, wenn die Temperatur nicht unter 15° C fällt. Ältere Lösungen entwickeln Kohlenoxyd, dessen Menge indes bei nicht zu genauen Analysen zu vernachlässigen ist.

3. Natriumhydrosulfit (Franzen, Ber. **39**, 2069; 1906). Die Sauerstoffaufnahme erfolgt nach folgender Gleichung:

$$Na_2 S_2 O_4 + O_2 + H_2O = NaH SO_4 + Na H SO_3$$

1 g Natriumhydrosulfit vermag ca. 128 ccm Sauerstoff zu absorbieren, demnach ist sein Wirkungswert sehr groß. Zur Verwendung kommen schwach alkalische Lösungen. Zur Füllung von Hempelschen Absorptionspipetten empfiehlt Franzen eine Natriumhydro-

sulfitlösung, hergestellt durch Mischen einer Lösung von 50 g käuflichen Natriumhydrosulfit (1 kg kostet 2,50 M) in 250 ccm Wasser mit 40 ccm Natronlauge (500 ccm Natriumhydroxyd in 700 ccm Wasser). Für Absorptionen in der Bunte-Bürette wird eine verdünntere Lösung angewendet, bestehend aus 10 g Natriumhydrosulfit in 50 ccm Wasser und mit 50 ccm 10 proz. Natronlauge versetzt.

Der Vorteil der alkalischen Natriumhydrosulfitlösung vor Phosphor besteht darin, daß die Substanzen, welche die Oxydation des Phosphors verhindern, ohne Einfluß auf Natriumhydrosulfit sind. Vor der alkalischen Pyrogallollösung hat das Natriumhydrosulfit den Vorteil des saubereren Arbeitens, der größeren Billigkeit und des höheren Wirkungswertes. Als weiterer Vorteil hat die Unabhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur zu gelten. Natriumhydrosulfit absorbiert kein Kohlenoxyd (s. sub. 4).

4. Kupfer (Kupferoxydulammoniak). Die Entfernung des Sauerstoffs aus dem Gasgemische kann durch Überleiten über glühendes Kupfer erfolgen (Jolly, Kreusler). Nach Hempel (Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 142) verwendet man als Absorptionsmittel Kupferoxydulammoniak. In eine geeignete Pipette werden Röllchen aus Kupferdrahtnetz und ein Gemisch von gleichen Volumina einer gesättigten Lösung von käuflichem kohlensauren Ammon und wäßrigem Ammoniak (Spez. Gew. 0,96) eingefüllt. Die Absorption des Sauerstoffs geschieht unter Oxydation des Kupferoxydulammoniaks zu Kupferoxydammoniak, welches durch das vorhandene Kupfer wieder zur Oxydulstufe reduziert wird. 1 g Kupfer würde demnach 177 ccm Sauerstoff zu absorbieren vermögen.

Der Vorteil der Absorption von Sauerstoff durch Kupferoxydulammoniak besteht nicht allein in der Unabhängigkeit der an sich großen Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur, sondern auch in dem hohen Wirkungswerte des Reagens. Als großer Nachteil hat zu gelten, daß es auch Kohlenoxyd, Äthylen und Acetylen absorbiert, letzteres unter Abscheidung von rotem, explosiven Acetylenkupfer.

5. Chromchlorür, das durch Auflösen von essigsaurem Chromoxydulacetat in Salzsäure erhalten wird, ist von Otto von der Pfordten (Ann. **228**, 112; 1885) zur Sauerstoffabsorption empfohlen worden. Es findet dort Anwendung, wo schwefelwasserstoffhaltige Gasgemische auf Sauerstoffgehalt untersucht werden sollen. Die Darstellung des Reagens ist umständlich, es hat sich darum in die technische Gasanalyse wenig Eingang verschaffen können[1]). Das Gleiche gilt von

6. der alkalischen Lösung von weinsaurem Eisenoxydul (de Koninck, Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 727; 1890), die zudem einen geringen Wirkungswert besitzt.

[1]) Es wird im Pyri-Luftüberschußmesser (gefertigt von der Pyri Gesellschaft, G. m. b. H., Chemnitz, Andréstraße 32) angewendet (s. Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **3**, 315; 1908).

Da die unter 2, 3, 4 angeführten alkalischen Absorptionsmittel Kohlendioxyd absorbieren, so muß dieses vor Anwendung der sauerstoffabsorbierenden Flüssigkeit entfernt sein. Ebenso hat bei Verwendung von Phosphor die vorgängige Entfernung von schweren Kohlenwasserstoffen zu erfolgen.

IV. Absorptionsmittel für Kohlenoxyd. Als Absorptionsmittel wird Kupferchlorür in ammoniakalischer oder in salzsaurer Lösung verwendet.

Die Absorption verläuft nach folgender Gleichung:

$$Cu\,Cl + CO + 2\,H_2O \rightleftarrows Cu\,Cl,\ 2\,H_2O,\ CO.$$

(Manchot und Friend, Liebigs Ann. **359**, 100; 1908.) Es besteht demnach ein Gleichgewicht zwischen diesen Körpern, und die Absorption des Kohlenoxyds kann in salzsaurer Lösung, für welche obige Gleichung gilt, nie vollständig sein. (Im Gegenteile können gebrauchte, an der Verbindung Cu Cl . CO reichere Lösungen infolge Dissoziation der Cupro-Kohlenoxydverbindung an kohlenoxydarme Gasgemische Kohlenoxyd abgeben.) Die Absorption des Kohlenoxyds wird eine praktisch quantitative, wenn man in ammoniakalischer Lösung die leicht dissoziierbare Kupferchlorür-Kohlenoxydverbindung durch eine sekundäre Reaktion:

$$2\,(Cu\,Cl\,.\,CO) + 4\,N\,H_3 + 2H_2O = Cu_2 + \begin{matrix} CO\,O\,NH_4 \\ | \\ CO\,O\,NH_4 \end{matrix} + 2\,NH_4\,Cl$$

beständig entfernt. Auch von gebrauchten, alten ammoniakalischen Kupferchlorürlösungen kann Kohlenoxyd abgegeben werden, weshalb man zweckmäßig nach Drehschmidt (Ber. **21**, 2158; 1888) die Hauptmenge des Kohlenoxyds mit einer gebrauchten, die letzten Anteile aber mit einer neuen ammoniakalischen Kupferchlorürlösung absorbiert.

Die ammoniakalische Kupferchlorürlösung wird durch Lösen von 250 g Ammonchlorid zu 750 ccm Wasser und Zufügen von 200 g Kupferchlorür in dieser Lösung hergestellt. Diese wird in eine mit Gummistopfen dicht verschließbare Flasche eingefüllt, in welche man eine blanke Kupferspirale einbringt. Die Lösung hält sich bei gutem Luftabschluss unbegrenzt lange. Vor ihrer Anwendung setzt man ihr ein Drittel ihres Volumens Ammoniak (spez. Gew. 0.910) hinzu. 1 ccm dieser Lösung absorbiert 16 ccm Kohlenoxyd (man berücksichtige indes bei der Absorption das über die lose Bindung des Kohlenoxyds weiter oben angeführte.)

Ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiert auch Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe (besonders Acetylen und Äthylen) und Sauerstoff; daher müssen diese Gase entfernt werden, bevor man an die Bestimmung des Kohlenoxyds geht.

Nach Gautier und Clausmann (C. r. **142**, 485; 1906; Chem. Zentralbl. **1906**, I; 1189) gelingt es nicht, mit den genannten

Absorptionsmitteln auch die letzten Spuren von Kohlenoxyd zu entfernen. Die Verfasser empfehlen ebenso wie Nowicki (ebenda **1906**, I; 1186), diese geringen Reste des Kohlenoxyds durch Überleiten über Jodsäureanhydrid bei 70° zu entfernen und das gebildete Kohlendioxyd durch Einleiten in Barytwasser zu bestimmen oder das bei der Reaktion freiwerdende Jod entweder titrimetrisch mit arseniger Säure oder kolorimetrisch (mit Jodkaliumstärkekleister oder in benzolischer oder Chlorformlösung) zu ermitteln.

Nicht absorbierbare Gase.

Wasserstoff. Die Bestimmung des Wasserstoffs geschieht nur in seltenen Fällen durch Absorption mittels Palladiummohr[1]), meistens vielmehr durch Verbrennung mit Sauerstoff (Luft) nach der Gleichung: $\underset{2\text{ Vol.}}{2\,H_2} + \underset{1\text{ Vol.}}{O_2} = \underset{0\text{ Vol.}}{2\,H_2O}$, und Messung der dabei auftretenden Kontraktion, wobei, da das gebildete Wasser sich flüssig niederschlägt, das Volumen des verbrannten Wasserstoffs $^2/_3$ der Gesamtkontraktion beträgt. Als Kontaktsubstanz für die Knallgasverbrennung verwendet man nach Bunte (Journ. f. Gasbeleucht. **21**, 263; 1878) Palladiumdraht, der, mehrfach zusammengelegt, sich in der Mitte eines schwerschmelzbaren Röhrchens befindet (s. S. 251). Winkler (Techn. Gasanalyse **3**. Aufl., S. 86) empfiehlt Palladiumasbest, den man sich durch Niederschlagen von fein verteiltem Palladium auf langfasrigem Asbest durch Reduktion von Palladiumchlorür mittels Natriumformiat und Soda und Trocknen auf dem Wasserbade bereitet. Nachheriges inniges Waschen mit Wasser entfernt die anhaftenden Salze. Zur Bereitung einer Palladiumasbestkapillare rollt man einige Fasern von Palladiumasbest zu einem Stäbchen zusammen, schiebt es in ein Kapillarrohr und biegt dies vor der Lampe beiderseits rechtwinklig ab.

Methan wird ebenfalls durch Verbrennung mit Luftsauerstoff bestimmt, gemäß $\underset{1\text{ Vol.}}{CH_4} + \underset{2\text{ Vol.}}{2\,O_2} = \underset{1\text{ Vol.}}{CO_2} + \underset{0\text{ Vol.}}{2\,H_2O}$. Da bei der Verbrennung aus 3 Vol. Gasgemisch 1 Vol. Kohlendioxyd entsteht, so ist die Kontraktion doppelt so groß als das ursprüngliche Methanvolumen; das gebildete Kohlendioxyd nimmt das gleiche Volumen wie das Methan ein, zu dessen Verbrennung das zweifache Sauerstoffvolumen erforderlich ist. Die Bestimmung des Methans kann demnach sowohl durch Messung der Kontraktion oder des gebildeten Kohlendioxyds und schließlich durch Ermittlung des verbrauchten Sauerstoffs erfolgen. Die Verbrennung kann entweder durch Überleiten des Methan-Luftgemisches (event. unter Zusatz von etwas Knallgas) über glühendes Platin oder Palladium erfolgen, oder durch Explosion, eingeleitet durch elektrischen Funken. Damit bei der Explosion nicht Stickstoff mitverbrenne, nimmt man nach Bunsen (Gasometrische Methoden, 2. Aufl.,

[1]) S. Hempel (Ber. **12**, 636, 1006; 1879) und Graham (Chem. Zentralbl. **1869**, 719), s. S. 265.

S. 127) auf 25—37 Teile Methan-Sauerstoffgemisch 100 Teile nicht brennbarer Gase. Ist nicht genügend Methan vorhanden, um eine explosive Verbrennung hervorzurufen, so setzt man soviel Knallgas zu, daß auf 100 Vol. nicht brennbares Gas 25—40 (im Maximum 60) Volumina brennbare Gase kommen.

Äthan und seine höheren Homologen werden in ähnlicher Weise wie Methan bestimmt.

Verbrennung von Gasgemischen.

Die Untersuchung von Gasgemischen kann entweder durch totale oder fraktionierte Verbrennung erfolgen. In jedem Falle müssen ebensoviele voneinander unabhängige Bestimmungsstücke durch die Analyse ermittelt werden, als Gasbestandteile vorhanden sind.

a) Totale Verbrennung:

α) Wasserstoff und Kohlenoxyd (Wassergas)

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$
$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

Wird das Volumen des Wasserstoffs mit V_{H_2}, das des Kohlenoxyds mit V_{CO}, die gemessene Kontraktion mit K, das entstandene Kohlendioxyd mit V_{CO_2} bezeichnet, so ergibt sich:

$$V_{CO} = V_{CO_2}$$
$$V_{H_2} = \tfrac{2}{3}\,(K - \tfrac{1}{2}\,V_{CO_2})$$

β) Wasserstoff und Methan.

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$
$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$$

Wird das Volumen des Methans mit V_{CH_4} bezeichnet (die anderen Bezeichnungen siehe sub α), dann ist:

$$V_{CH_4} = V_{CO_2}$$
$$V_{H_2} = \tfrac{2}{3}\,(K - 2\,C_{CO_2})$$

γ) Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan.

Wird das Volumen des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs mit V_{O_2}[1]) bezeichnet, so berechnet sich:

$$V_{CO} = \tfrac{4}{3}\,V_{CO_2} + \tfrac{1}{3}\,K - V_{O_2}$$
$$V_{CH_4} = V_{O_2} - \tfrac{1}{3}\,(V_{CO_2} + K)$$
$$V_{H_2} = K - V_{O_2}$$

b) Fraktionierte Verbrennung (Literaturübersicht s. bei Richardt (Journ. f. Gasbeleucht. **47**, 566; 1904). Gemenge von brennbaren Gasen können nicht durch Explosion oder in Flammen fraktioniert verbrannt werden, hingegen bei Anwendung von Kontaktsubstanzen, von denen die Metalle der Platingruppe die wichtigsten sind. Unter geeigneten Bedingungen verbrennt Wasserstoff allein, während Methan und seine Homologen unangegriffen bleiben.

---

[1]) Bestimmt durch Zufügen eines gemessenen Volumens vorher analysierten Sauerstoffs zum Gasgemenge und Ermittlung des noch vorhandenen Sauerstoffs nach vollzogener Verbrennung.

1. Methode von Hempel (Gasanalyt. Methoden, 3. Aufl., S. 160, s. später bei Beschreibung der Apparate von Hempel). Werden Wasserstoff, Methan und Luft bei Temperaturen von etwa 100° über fein verteiltes oberflächlich oxydiertes Palladium geleitet, so wird nur Wasserstoff verbrannt, wenn man dafür sorgt, daß das Palladium bei der Reaktion sich nicht allzusehr erwärmt.

Bei sauerstofffreien Gasen kann die Entfernung des Wasserstoffs aus Gasgemischen durch Überleiten über Palladiummohr erfolgen (Hempel).

2. Methode von Winkler (Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 166) mit der Palladiumasbestkapillare. 25 ccm (nicht mehr) des brennbaren Gases werden mit Luft (keinesfalls Sauerstoff) auf nicht ganz 100 ccm gebracht. Das Gasgemisch wird in langsamem Strome über die erhitzte Palladiumasbestkapillare geleitet. Die Erhitzung braucht nur eine gelinde zu sein und darf keinesfalls bis zum sichtbaren Glühen oder gar bis zum Erweichen der Glaskapillare steigen. Bei entsprechendem Durchleiten gerät das dem Gasstrome entgegengerichtete Ende des Asbestes in deutliches Glühen. Dies schließt die Gefahr in sich, daß infolge zu hoher Temperatur auch etwas Methan mitverbrennt, und tatsächlich fallen nach Treadwell (Lehrb. d. quantitativen Analyse, 4. Aufl., S. 575) die Resultate meist um 0,5—1 Proz. zu hoch aus (s. hierzu auch Charitschkoff, Chem. Zentralbl. **1903**, I, 195, und Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 695; 1903). Bei leicht verbrennlichen Gasen ist die Verbrennung des Wasserstoffs nach zweimaligem Hin- und Hergange der Gasprobe beendet, indes muß man sich jedenfalls davon überzeugen, ob bei nochmaliger Überführung das Gasvolumen konstant bleibt.

3. Methode von Bunte (Ber. **11**, 1123; 1878) mittels fraktionierter Verbrennung durch Palladiumdraht.

Richardt (Journ. f. Gasbeleucht. **47**, 590; 1904) bestätigt die Angaben von Haber (Experimentaluntersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, 1896), wonach bei Temperaturen unter 450° Methan unter der katalytischen Einwirkung von Palladium nicht verbrannt wird. Über 450° und schon unterhalb der sichtbaren Rotglut verbrennen in allen Fällen bemerkbare Mengen von Methan, wenn die Berührungszeit des Gases mit dem Palladiumdraht genügend lang ist. Bei kurzer Berührungsdauer passiert ein Methanluftstrom den Palladiumdraht ohne nennenswerte Verbrennung selbst bei 600—650°. Hierbei verbrennt aber anwesender Wasserstoff vollständig. Zur Ausführung der Analyse wird eine abgemessene Menge des brennbaren Gases mit Luft gemischt und durch das mit einem kleinen Bunsenbrenner erhitzte Röhrchen geleitet, in dessen Mitte sich der mehrmals zusammengelegte Palladiumdraht befindet (s. S. 243 und 251). Die Hitze darf nicht bis zur Rotglut des Palladiumdrahtes gesteigert werden, da sonst merkbare Mengen von Methan verbrennen. Man erhitzt nach Bunte bis zum Auftreten der Kalium- bzw. Natriumfärbung der Flamme durch das Glas der Kapillare (ent-

sprechend einer Temperatur von 550—600°) und leitet einmal schnell das Gasgemenge über. Zur Sicherheit kann man noch ein zweites Mal überleiten, wobei die Temperatur etwas gesteigert werden kann, da jetzt infolge des nun geringen Wasserstoffgehaltes ein Mitverbrennen von Methan nicht mehr zu befürchten ist.

Nach Richardt (l. c.) verhält sich Äthan ähnlich dem Methan. Eine Trennung von Äthan und Methan nach der Methode der fraktionierten Verbrennung ist nicht möglich.

Äthylen beginnt schon bei einer Temperatur von 300° zu verbrennen. Ein Abfraktionieren desselben aus einem Äthan- (Methan-) Äthylenluftgemisch ist nicht durchführbar, weil zur quantitativen Entfernung von Äthylen die Oxydationstemperatur von Methan überschritten werden muß. Die Entfernung von Äthylen geschieht am einfachsten mit Bromwasser.

Jäger (Journ. f. Gasbeleucht. **41**, 764; 1898) führt die fraktionierte Trennung von Gasgemischen, welche Wasserstoff, Methan und Stickstoff enthalten, in der Weise durch, daß er das Gasgemisch zwei- bis dreimal über Kupferoxyd leitet, das auf 250° erhitzt ist. Der Wasserstoff wird durch das Kupferoxyd verbrannt, Methan bleibt unangegriffen. Wird das Kupferoxyd nunmehr zum Glühen erhitzt, dann verbrennt auch das Methan, dessen Gehalt aus der Bestimmung der Verbrennungskohlensäure abgeleitet werden kann. Der Rest ist Stickstoff. Der für diese Bestimmung dienende Apparat besteht aus einer Bunte-Bürette mit Niveaugefäß, in welcher das zu untersuchende Gas sich befindet, einer schwerschmelzbaren Glaskapillare, die mit ca. 3 g Kupferoxydpulver und an den Enden mit Asbest gefüllt ist, sowie einer mit Lauge gefüllten Hempel pipette. Das Kupferoxydröhrchen befindet sich in einem kleinen, aus Schwarzblech gefertigten Öfchen, dessen Temperatur für die Wasserstoffbestimmung auf 250° gehalten wird. Für genaue Analysen sind Korrektionen anzubringen, 1. dafür, daß das bei der Reduktion entstehende Kupfer einen kleineren Raum einnimmt als Kupferoxyd, 2. daß der freie Sauerstoff, der im Kupferoxydröhrchen und in der Kapillare der Hempel-Pipette vorhanden ist, Wasserstoff verbrennt. Die Korrektion für 1 ist meistens zu vernachlässigen, die für 2 zu ermitteln, indem man ein gemessenes Wasserstoffvolumen verbrennt. Es resultiert eine etwas größere Kontraktion, als seinem Volumen entspricht, und die Differenz dieser gegenüber dem Ausgangsvolumen ergibt die anzubringende Korrektion.

Bestimmung fester Beimengungen in Gasen.

Diese bestehen meist aus Ruß, manchmal aus Erz-, Metall-Farbstaub oder Flugstaub aus Röst- und Gichtgasen. Zum Zurückhalten von festen Beimengungen dient vorteilhaft gekrempelte Baumwolle; wo diese bei sauren Gasen nicht anwendbar ist, wird Asbest oder gekörnter Ton (zweckmäßig in heißem Zustande) angewendet. Man füllt ein Chlorcalciumrohr mit diesem Material, trocknet bei 100°, saugt

Luft hindurch, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert, und wägt. Hierauf saugt man in langsamem Strome ein größeres Volumen des zu untersuchenden Gases durch das Rohr, trocknet bei 100° und ermittelt die Gewichtszunahme.

Martius (Stahl und Eisen **23**, 735; 1903) benutzt zur Staubbestimmung Filterpapier, das zwischen zwei Metalltrichtern eingespannt und gegen Zerreißen durch ein aufgelegtes Metallsieb geschützt wird. Simon (D. R. G. M. 251 500, Stahl und Eisen **25**, 1069; 1905) bringt Soxhletsche Ätherextraktionshülsen als Filtermaterial in Vorschlag. Sein Apparat (Fig. 89) besteht aus zwei Zylindern, der innere trägt die Staubbestimmungshülse, eine dreifache Ätherextraktionshülse von 28×60 mm Abmessung. Die Hülse wird vor und nach dem Versuche bei 105° getrocknet.

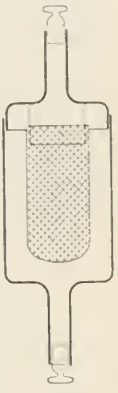


Fig. 89.

Ein Apparat zur Gichtgasstaubbestimmung nach Schröder wird in Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 458; 1907 beschrieben. Der Grobstaub wird in zwei hintereinandergeschalteten, vertikal stehenden, innen vernickelten Messingrohren abgeschieden, von denen das zweite eine Querwand eingebaut enthält. Der feine Staub wird durch ein Filter aus Glaswolle zurückgehalten.

Um in Rauchgasen den Gehalt an Ruß zu ermitteln, saugt man durch ein schwerschmelzbares Glasrohr, das mit ausgeglühtem Asbest gefüllt ist, ein gemessenes Gasvolumen, verbrennt den zurückgehaltenen Ruß nach den Regeln der Elementaranalyse im Sauerstoffstrome und absorbiert das getrocknete Kohlendioxyd im Kaliapparate oder im Natronkalkrohr.

Über einen von Silbermann (D.R.P. 179 145) patentierten Rauchmesser, der auf der Beobachtung des Schwärzegrades von Rauch mit Hilfe einer belichteten Selenzelle beruht, wird in Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 101; 1907 berichtet.

Apparate zur Untersuchung der Gase.[1])

Diese kann man in zwei Klassen teilen:

1. Das Meßrohr dient gleichzeitig zur Absorption;
2. Meßrohr und Arbeitsrohr sind getrennt.

Zu den Apparaten der ersteren Art gehören das Eudiometer von Bunsen (Gasometrische Methoden, Braunschweig 1877) und die Gasbürette von Winkler (Technische Gasanalyse, 3. Aufl., S. 88).

Honigmanns Gas-Bürette (Winkler, Techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 94) besteht aus einer an beiden Enden verjüngten in $^1/_5$ ccm eingeteilten Meßröhre, die oben durch einen Glashahn abgeschlossen ist und am unteren Ende einen Gummischlauch trägt. Die

[1]) Vollständige Zusammenstellung der älteren Apparate s. F. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 224—387.

Absorptionsflüssigkeit befindet sich in einem hohen Glaszylinder, in welchen sich, da der Gummischlauch biegsam ist, die Bürette bis zu einem beliebigen Punkte eintauchen läßt.

Honigmann verwendet die Bürette hauptsächlich zur Kohlendioxydbestimmung in den bei der Ammoniaksodafabrikation verwendeten Gasgemischen. Man saugt bis zur vollständigen Entfernung der Luft das Gasgemisch durch die Bürette, taucht diese bei geschlossenem Hahne in den mit Kalilauge beschickten Glaszylinder bis zum Nullpunkte der Teilung ein, lüftet einen Augenblick den Hahn und mißt so 100 ccm ab. Man taucht nun die Bürette ein wenig über den Nullpunkt ein, wobei sich die innere Wandung mit Kalilauge benetzt, zieht sie dann so weit aus dem Glaszylinder, daß sie über den Zylinderrand zu stehen kommt, das Schlauchende aber in der Absorptionsflüssigkeit verbleibt, und neigt nun nach abwärts. Die Lauge tritt sofort ein, und die Absorption ist nach mehrmaligem Schwenken beendet. Man taucht nun die Meßröhre so weit in den Glaszylinder, bis inneres und äußeres Flüssigkeitsniveau gleich hoch stehen, und liest ab.

Bunte-Bürette.

Buntes Gasbürette (Journ. f. Gasbeleucht. **20**, 447; 1877, Dinglers polyt. Journ. **228**, 529; 1878) ist eine Verbesserung der von Raoult angegebenen Bürette (C. r. **82**, 844; 1876). Die Bunte-Bürette in älterer Ausführungsform zeigt Fig. 90. Die neueren Büretten werden ganz zylindrisch gefertigt, besitzen nicht mehr den Dreiweghahn *b*, sondern an seiner Stelle den Greiner-Friedrichsschen Doppelbohrungshahn (S. 158). Auch kommt der Wassermantel in Wegfall.

Die im nachfolgenden gegebenen Vorschriften sind den als Manuskript gedruckten Leitsätzen „Zum Gaskursus“ 1906 von H. Bunte mit dessen Erlaubnis entnommen.

Die brauchbaren Bunte-Büretten müssen folgende Bedingungen erfüllen. Die Kapillare unter dem Bodenhahn darf auch beim Schütteln kein Wasser ausfließen lassen. Der Dreiweghahn (oben) muß sich so drehen lassen, daß alle drei Öffnungen verschlossen sind. Bei Anwendung der Greiner-Friedrichs-Hähne mit 2 Schiefbohrungen macht das keinerlei Schwierigkeit. Die Hähne sind mit einem zusammengeschmolzenen Gemenge von 2 Teilen Paragummi, 2 Teilen Bienenwachs, 10 Teilen Talg oder einem Gemenge von Vaseline und Parakautschuk zu schmieren.

Die Hähne müssen selbst bei starker Luftverdünnung dicht schließen. Das Sperrwasser muß genau die Temperatur des Arbeitsraumes haben, und diese muß während der Analyse ganz gleich bleiben. Die Bürette darf nur am Trichteraufsatze oder an den Kapillaransätzen angefaßt werden. Die Teilung ist durch Ausfließenlassen des Wassers von 10 zu 10 ccm nachzuprüfen. Nach der Absorption eines Gases läßt man zuerst Wasser von unten aufsteigen und stellt dann den Arbeits-

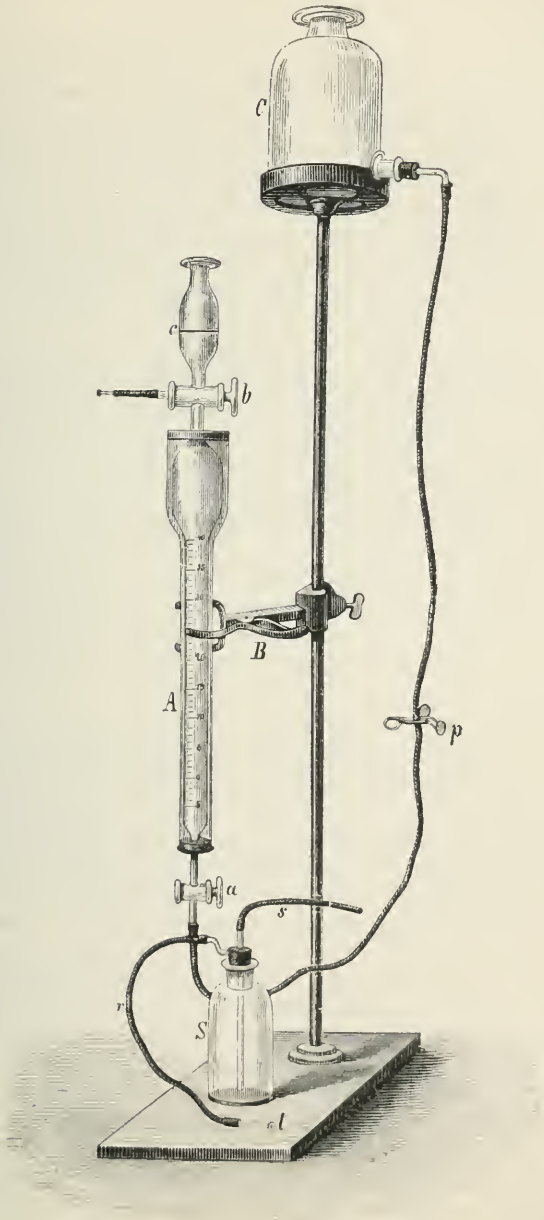


Fig. 90.

druck durch Einfließen von Wasser aus dem oberen Trichter her; dieser wird bis zur Marke gefüllt, der obere Hahn geöffnet und 1 Minute gewartet, bis die Oberfläche des Sperrwassers in der Bürette nicht mehr steigt.

Die Entnahme der Gasproben geschieht entweder bei leerer Bürette durch Durchstreichen des Gases von oben nach unten (bei gefülltem Trichter), bis alle Luft verdrängt ist, worauf erst der untere, dann sofort der obere Hahn geschlossen wird, oder bei mit Wasser gefüllter Bürette, indem man den oberen und unteren Hahn öffnet, bis das Wasser etwas unter die Nullmarke gesunken ist, dann erst den oberen, darauf den unteren Hahn schließt. Bei Unterdruck des Gases entnimmt man eine Probe mittels Saugball, Wassersaugflasche oder Wasserstrahlpumpe, die mit der unteren Kapillare verbunden werden.

Abmessen des Gasvolumens in der Bürette. Man stellt den Dreiweghahn so, daß alle Öffnungen verschlossen sind, füllt den Trichter mit Wasser bis zur Marke, verbindet den mit Wasser vollständig gefüllten Schlauch der Druckflasche mit dem unteren Hahne und läßt Wasser bis etwa 0,2 ccm unter der Nullmarke einsteigen. Dann öffnet man den Dreiweghahn, worauf etwas Gas entweicht, und Druckausgleich stattfindet. Das nachfließende Wasser stellt sich meist auf die Nullmarke ein; sonst liest man ab und rechnet mit dem wirklichen Volum. Dann läßt man etwas Wasser aus dem Trichter durch den Dreiweghahn in einen kurzen Ansatzschlauch nach außen (Stellung ⊔) abfließen und verschließt den kleinen Schlauch durch ein Glasstäbchen; solange der Hahn nicht benützt wird, bleibt er in dieser Stellung.

Einbringen der Absorptionsflüssigkeiten. Man saugt die Sperrflüssigkeit mittels der Saugflasche ab, wobei man den unteren Glashahn festhält und sofort schließt, wenn das Wasser bis zur Kapillare gelangt ist. Nach Abnahme des Schlauches in der Bürette saugt man die Flüssigkeit in der Saugflasche zurück, damit sie nicht abgehebert wird. Dann läßt man die Absorptionslösung aus einem Porzellanschälchen in die Bürette aufsteigen.

Die einzelnen Bestandteile werden in folgender Reihenfolge bestimmt:

1. Kohlendioxyd. (Bei schwefelwasserstoffhaltigen Gasgemischen ist der Schwefelwasserstoff vorher durch ein vorgelegtes Rohr mit Kupfervitriol-Bimsstein zu entfernen.) Siehe S. 239.
2. Schwere Kohlenwasserstoffe (S. 239).
3. Sauerstoff (S. 240).
4. Kohlenoxyd (S. 242). Man schüttelt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung eine Minute um, saugt die Lösung ab, ersetzt sie durch neue Lösung, schüttelt wieder und wiederholt dies noch mindestens zweimal. Nach dem letzten Absaugen läßt man aus dem Trichter 3—4 ccm konz. Salzsäure herabfließen, dann Wasser, das sich darauf lagert. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach, saugt

1—2 ccm Kalilauge ein, schüttelt um, läßt Wasser eintreten, stellt den Druck her und liest ab.

5. Wasserstoff. In dem Gase sind jetzt nur noch Wasserstoff, Grenzkohlenwasserstoffe (Methan, Äthan usw.) und Stickstoff vorhanden. Der Wasserstoff wird durch fraktionierte Verbrennung bestimmt, wozu man eine zweite Bürette (*B*) braucht. Man mißt in der ersten Bürette (*A*) 22—25 ccm des Gasrestes unter Einstellung des Druckes ab und mischt mit Luft zur Verbrennung des Wasserstoffs. Hierzu öffnet man erst den unteren Hahn, dann den oberen so, daß er nach außen hin kommuniziert, wodurch das Wasser ausläuft, und Luft eintritt. Ist der Wasserspiegel bis ca. 5 ccm unter 0 gesunken, so schließt man rasch den oberen Hahn, dann den unteren, mischt die Gase durch Schütteln, stellt den Druck auf den der Atmosphäre plus der Wassersäule im Trichter ein und liest ab. Nun füllt man die Hilfsbürette mit Wasser bis zur Kapillare und setzt die beiden Dreiweghähne unter Einschaltung eines Palladiumrohrs *C* in Verbindung miteinander. Das letztere ist ein schwer schmelzbares Glasröhrchen, 10 cm lang, von 3 mm innerem und 5 mm äußerem Durchmesser. Der Palladiumdraht ist 100 mm lang, 0,5 mm stark; er wird, viermal zusammengelegt, in das Röhrchen bis zur Mitte eingeführt. Diese Stelle läßt man dann durch Erhitzen des Rohrs zusammenfallen, so daß der Draht eingeklemmt wird, während man den übrigen Teil des Rohres mit langfasrigem Asbest lose ausfüllt. Die Verbindung von *C* mit den beiden Büretten *A* und *B* geschieht mittels dickwandiger, kurzer Gummischläuche.

Man stellt nun beide Dreiweghähne so, daß keine der Bohrungen offen ist, füllt den Trichter der Bürette *A* mit Wasser, bringt durch kurzes Öffnen des unteren Hahnes in ihr Unterdruck hervor, dreht beide Dreiweghähne gleichzeitig und rasch so, daß das Palladiumrohr *C* mit dem Inneren beider Büretten kommuniziert, und erhitzt *C*, wodurch die Luft sich ausdehnt und das Wasser aus den oberen Kapillaren nach den Büretten zurückdrängt. Man verbindet den Gummischlauch der Druckflasche mit dem unteren Hahn von *A*, öffnet diesen, erwärmt *C* an der Verengung bis zur Gelbfärbung der kleinen Flamme und öffnet den unteren Hahn von *B*, so daß das Gas in mäßig raschem Strome aus *A* durch *C* nach *B* übertritt. Das Wasser soll aus *B* im Strahle, nicht in Tropfen austreten, und der Draht soll am Eintrittende des Gases nicht rotglühend werden (weil sonst etwas Methan mitverbrennt). Sobald das Wasser in der Bürette *A* bis oben hin gestiegen ist, schließt man rasch erst ihren unteren Hahn, dann denjenigen von *B* und führt das Gas wie vorhin aus *B* nach *A* zurück, wo man nach Abkühlung den Druck auf das Normale einstellt und abliest und dadurch die Kontraktion bestimmt. Beispiel: Volum des Gasrestes (von 100 Leuchtgas) nach Absorption des CO_2, der schweren Kohlenwasserstoffe, des O und des CO = 85,0 ccm. Hiervon angewendet 22,2 ccm. Verdünnt mit Luft auf 105,3; Volum nach der Verbrennung 85,3, also Kontraktion 19,0; umgerechnet auf 100 ursprüngliches Gas ist die Kontraktion

$\frac{19{,}0 \times 85{,}0}{22{,}2} = 72{,}8$. Hiervon ist $\frac{2 \times 72{,}8}{3} = 48{,}5$ Proz. Wasserstoff. Zur Kontrolle bestimmt man den nach der Explosion übrig gebliebenen Sauerstoff, von dem jetzt $\frac{1}{3}$ der Kontraktion fehlen muß.

6. Methan wird bestimmt (zugleich mit Wasserstoff) durch Explosion eines Teiles des nach den Operationen 1—4 verbliebenen Gasrestes in der „Explosionsbürette" (d. h. einer Bunte-Bürette mit eingeschmolzenen Platindrähten). Man mißt in dieser 12—15 ccm des Gasrestes ab, saugt einen Überschuß von Luft ein, schüttelt um, ermittelt das Volum, saugt das Sperrwasser ab, bewirkt durch den elektrischen Funken (aus einer Tauchbatterie und Induktorium) die Explosion, liest die Kontraktion ab, läßt 1—2 ccm Kalilauge an den Wänden herabfließen und langsam Wasser nachtreten, stellt den Druck ein und bestimmt die Gesamt-Kontraktion = H_2O und CO_2. Zieht man hiervon den dem H entsprechenden Betrag (aus Bestimmung Nr. 5) ab, so zeigt $\frac{1}{3}$ der übrigen Kontraktion das Methan, denn 1 Vol. $CH_4 + 2$ Vol. $O_2 = 0$ Vol. $CO_2 + 0$ Vol. 2 H_2O. Beispiel: Angewendeter Gasrest 12,7 ccm (von einer Gesamtmenge von 85 ccm, die nach der Absorption von CO_2, $C_m H_n$, O_2 und CO übrig blieben), nach Zufügen von Luft 104,1, also Luft = 91,4. Nach Explosion Gasrest 78,9, also Kontraktion = 25,2, berechnet auf das ganze Gas = $\frac{85 \times 25{,}2}{12{,}7} = 168{,}8$. Hiervon abzuziehen die nach Nr. 5 auf den Wasserstoff fallende Kontraktion von 72,8; bleibt für Methan-Kontraktion 168,8 — 72,8 = 96,0 oder $\frac{1}{3}$ davon = 32,0 Proz. Methan.

7. Stickstoff ist der nach Bestimmung der anderen Bestandteile zu 100 fehlende Betrag.

Bei Verwendung der Bürette ist besonders darauf zu achten, daß vor jeder Probenahme sorgfältigste Reinigung erforderlich ist. Wird — wie meist bei Feuerungsgasen, Saturationsgasen u. dgl. — nur Kohlendioxyd bestimmt, so wird beim Ansaugen der Probe in eine nicht vollständig gereinigte Bürette der Gasprobe bereits Kohlendioxyd vor der Messung entzogen, die Analyse daher falsch. Dieser Fehler kommt nach den Erfahrungen in der Technik gar nicht selten vor.

Die Franckesche Bürette (s. hierzu Franzen, Gasanalytische Übungen, S. 31) bietet keine wesentlichen Vorteile gegenüber der einfacheren Bunte-Bürette. Zweckmäßige Abänderungen der Bunte-Bürette werden von Schuhmacher (Chem.-Ztg. **29**, 365; 1905) und Pfeiffer (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 22; 1907, s. a. Bd. III.) beschrieben.

Orsat-Apparate.

Apparate mit getrenntem Meßrohr und Absorptionsraum haben den wesentlichen Vorzug, daß man damit rascher und bequemer arbeiten kann als mit den Apparaten der ersteren

Art. Der erste derartige Apparat wurde von Regnault und Reiset (Journ. Chem. Soc. **6**, 128; 1853) angegeben und später vielfach verbessert (Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 232). Für technische Zwecke war der Apparat von Schlösing und Rolland (Ann. Chim. Phys. **14** (IV) 55; 1868) geeigneter, welcher von Orsat (Ann. des Mines **8** (VII) 485, 501; 1875), Salleron, Ferd. Fischer, G. Lunge u. a. vielfach verbessert wurde (s. a. Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe S. 245—250; Jahresber. **11**, 230; 1880).

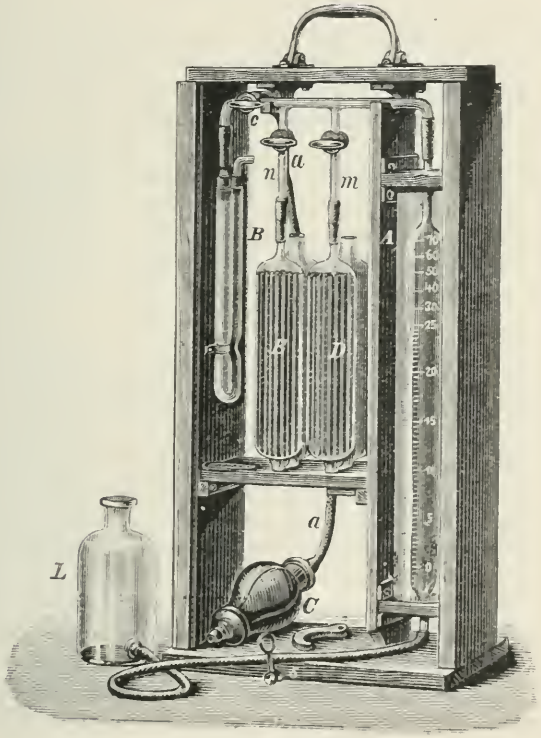


Fig. 91.

Ferd. Fischers Modifikation des Orsat-Apparates.

Fig. 91 zeigt den vereinfachten Apparat mit nur 2 Absorptionsröhren *D* und *E*; der größere hat noch eine gleiche für Kohlenoxyd.

Der untere, 25—30 ccm fassende Teil der zum Messen des zu untersuchenden Gases bestimmten Bürette *A*, welche zur Abhaltung von Temperaturschwankungen von einem Zylinder mit Wasser eingeschlossen wird, ist in zehntel, der obere in ganze Kubikzentimeter eingeteilt. Das dickwandige, gläserne Kapillarrohr ist an beiden Enden

festgelegt, einerseits in einem Ausschnitte der Scheidewand und bei *c* durch eine kleine, an der Decke des Kastens befindliche Stütze. Die 3 (bzw. 4) Glashähne schließen sicher dicht und klemmen sich bei nur einigermaßen verständiger Behandlung (Vaselineschmierung) nie fest. Das Hahnrohr ist am vorderen Ende umgebogen und mit dem U-Rohr *B* verbunden, dessen Schenkel Baumwolle enthalten, um allen Ruß und Staub zurückzuhalten. Das nach hinten gerichtete Ende des Dreiweghahnes *c* ist durch einen Gummischlauch *a* mit dem Gummisauger *C* verbunden, durch welchen es leicht gelingt, das Gaszuführungsrohr und *B* mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen. Die Absorption der Gase geschieht in den unten in Einschnitte festgelegten U-förmigen Gefäßen *D*, *E* (und *F*), welche durch kurze Kautschukschläuche und Drahtligaturen mit dem Hahnrohre verbunden werden und zur Vergrößerung der Berührungsfläche mit Glasröhren angefüllt sind. Da die Marke *m* sich über dieser Verbindungsstelle befindet, so ist diese stets mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt und so leicht vollkommen dicht zu halten. Das andere Ende der U-Rohre *E* und *D* ist mit einem Kautschukstopfen geschlossen, welcher ein Glasröhrchen enthält; die Röhrchen sind mit einem gemeinschaftlichen, etwa 200 ccm fassenden schlaffen Gummiballon, zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs, verbunden.

Soll der Apparat gebraucht werden, so füllt man die Flasche *L* mit destilliertem Wasser. Zur Füllung der Absorptionsflaschen nimmt man die Stopfen mit den Glasröhren und Gummibeutel ab und gießt in das Gefäß *D* so viel Kalilauge von 1,20—1,28 spez. Gewicht, daß dasselbe etwas über halb damit angefüllt wird. Ferner füllt man zur Absorption des Sauerstoffs das Gefäß *E* mit alkalischer Pyrogallollösung oder Hydrosulfitlösung nach S. 240. Man schließt die Glashähne, stellt den Hahn *c* wagerecht und hebt die Flasche *L* so, daß das Wasser die Bürette *A* füllt, gibt dem Hahn *c* eine Vierteldrehung nach links, so daß die zweite Durchbohrung zum Rohr *B* führt, öffnet den Hahn des Gefäßes *D*, senkt die Flasche *L* und öffnet vorsichtig den auf den Schlauch *s* gesetzten Quetschhahn, so daß die Kalilauge bis zur Marke *m* aufsteigt, worauf der Hahn geschlossen wird. In gleicher Weise werden auch die Flüssigkeiten des Gefäßes *E* bis zur Marke aufgesaugt, wobei das Auge stets auf die aufsteigende Flüssigkeit gerichtet ist. Dann werden die drei Stopfen mit den Glasröhren luftdicht aufgesetzt. In Röhre *B* bringt man lose Baumwolle, setzt die Stopfen wieder ein und verbindet das Röhrchen *n* mittels eines Gummischlauches mit dem Glasrohre oder, bei hohen Temperaturen, Porzellanrohre, welches mit Lehm o. dgl. luftdicht in den Rauchkanal o. dgl. eingesetzt ist, um den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhüten.

Zur Probe, ob der Apparat dicht ist, stellt man den Hahn *c* wagerecht, preßt den Schlauch unmittelbar an dem Rohr im Rauchkanal mittels Quetschhahns oder der Hand fest zu und öffnet den Quetschhahn des Schlauches *s*. Die Wassersäule in *A* sinkt etwas, muß dann aber

völlig fest stehen bleiben, da ein fortgesetztes langsames Sinken irgend eine Undichtigkeit verraten würde, die natürlich zunächst beseitigt werden muß, sei es durch besseres Überziehen des Schlauches, festes Eindrücken der Stopfen oder Schmieren der Glashähne mit Vaseline.

Nachdem man die Bürette *A* durch Heben der Flasche *L* bis zur Marke 100 mit Wasser gefüllt hat, stellt man den Hahn *c* so, daß die Verbindung mit dem Gummisauger *C* durch das Rohr *B* mit dem Rauchkanal hergestellt ist, und saugt durch 10—12 maliges Zusammenpressen von *C* so lange, bis die ganze Leitung sicher mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist. Nun stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, öffnet den Quetschhahn von *s* und senkt die Flasche *L*, so daß sich die Bürette *A* mit dem zu untersuchenden Rauchgase bis zum Nullpunkt anfüllt, worauf *c* durch Vierteldrehung nach links wieder geschlossen wird. Das Gas ist jetzt zwischen den Glashähnen und der Wassersäule in *A* eingeschlossen.

Zur Bestimmung des Kohlendioxyds öffnet man den Hahn von *D* und hebt *L* mit der linken Hand, so daß beim Öffnen des Quetschhahnes auf *s* mit der rechten Hand das Gas in die Flasche *D* übertritt, senkt *L* wieder, bis die Kalilauge in *D* etwa zur Schlauchverbindung unter *m* reicht, und treibt das Gas noch einmal durch Heben von *L* in das Kaligefäß. Durch Senken der Flasche *L* und vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes läßt man nun die Kalilauge wieder bis zur Marke *m* aufsteigen, schließt den Glashahn, öffnet den Quetschhahn, hält die Flasche *L* so neben die Bürette, daß das Wasser in beiden Gefäßen gleich hoch steht, schließt den Quetschhahn wieder und liest endlich das zurückgebliebene Gasvolum ab. Der Stand des Sperrwassers gibt direkt den Prozentgehalt des untersuchten Gases an Kohlendioxyd. In gleicher Weise läßt man das Gas in das Gefäß *E* zwei- bis dreimal übertreten, bis keine Volumabnahme mehr erfolgt; die Ablesung nach der erfolgten Einstellung gibt die Menge des Kohlendioxyds und des Sauerstoffs zusammengenommen. Durch gleiche Behandlung des Gases in dem Gefäße *F* des großen Apparates kann noch das Kohlenoxyd absorbiert werden. Die Absorptionsfähigkeit der Kupferchlorürlösung wird aber schon nach kurzem Gebrauch unsicher (vgl. S. 242). Fischer zieht vor, diese Probe auf Kohlenoxyd nicht auszuführen, und verwendet jetzt nur noch den kleineren Apparat (Fig. 91). Ob nennenswerte Mengen Kohlenoxyd vorhanden sind, ersieht man ja schon an dem Gehalt an Kohlendioxyd und Sauerstoff (vgl. S. 234). Übrigens kommt Kohlenoxyd in den Feuergasen bei Gegenwart von freiem Sauerstoff bei weitem nicht so oft vor, als meist auf Grund ungenauer Versuche angenommen wird.

Ist die Analyse beendet, so stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, hebt *L*, öffnet den Quetschhahn und läßt das Wasser in der Bürette bis auf 100 aufsteigen, stellt *c* wieder senkrecht, füllt mittels *C* die Leitung mit dem zu untersuchenden Gase und nimmt eine neue Probe. Man kann so alle fünf Minuten eine bis auf $^1/_5$ Proz. genaue Analyse ausführen.

Wird die Absorption nach längerem Gebrauch oder zahlreichen Analysen (etwa 100 in einem Tage) träge, so entleert man mittels eines kleinen Hebers die Gefäße, spült mit destilliertem Wasser nach und füllt sie von neuem mit Kalilauge, alkalischer Pyrogallussäure- oder Hydrosulfitlösung (bzw. Kupferchlorür). Sollte bei der Arbeit durch Unachtsamkeit die Absorptionsflüssigkeit in das Hahnrohr steigen, so hebt man die Flasche *L*, öffnet den Quetschhahn und spült so durch das destillierte Wasser die Lösung in das Gefäß zurück. Gelingt dieses nicht ganz, so zieht man den Schlauch *a* von Hahn *c* ab, gibt letzterem eine halbe Umdrehung und läßt durch Heben von *L* so lange Wasser durch das Hahnrohr und den Hahn *c* ablaufen (die übrigen sind geschlossen), bis dasselbe völlig rein ist. Wurde dabei das Sperrwasser in der Bürette unrein, so muß es erneuert werden.

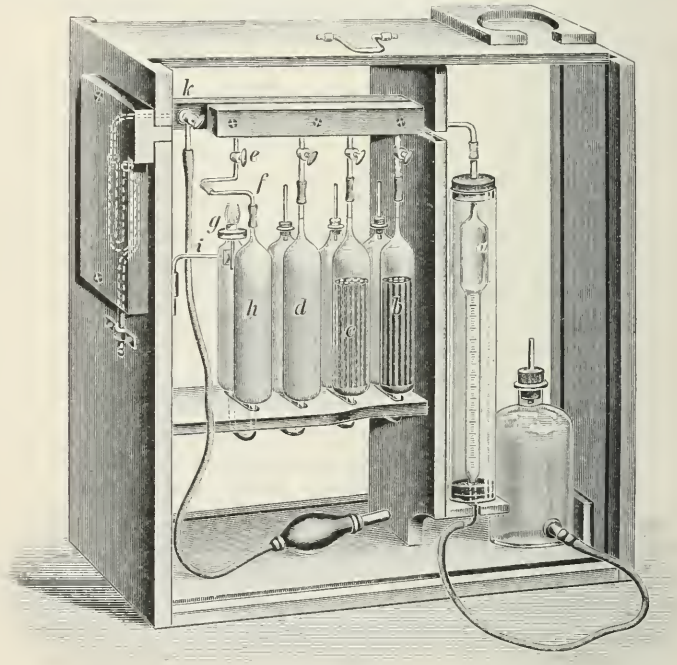


Fig. 92.

Man stelle den Apparat nie zur Seite, bevor man nicht sämtliche Glashähne neu mit Vaseline gefettet hat.

G. Lunges Modifikation des Orsat-Apparates (Chem. Ind. **5**, 77; 1882; Dinglers polyt. Journ. **245**, 512; 1882) gestattet auch, den Wasserstoffgehalt der Gase zu bestimmen. Hierbei ist Gefäß *h* (Fig. 92) bis zu einer am kapillaren Halse angebrachten Marke mit reinem Wasser gefüllt. *e* ist ein einfacher Durchgangshahn, an welchen eine zweimal rechtwinklig gebogene Kapillare angeschmolzen

ist. Die ebenfalls zweimal im rechten Winkel gebogene Verbrennungskapillare *f*, welche ein Schnürchen von Palladiumasbest enthält, kann durch das leicht bewegliche, in einer federnden Hülse steckende Spirituslämpchen *g* erwärmt werden.

Hat man Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd[1]) zur Absorption gebracht, so bringt man zu dem in der Meßbürette *a* befindlichen Gasreste durch Öffnen des Hahnes *k* und Tiefstellen der Flasche so viel Luft, daß das Gesamtvolumen nahezu 100 ccm beträgt, d. h. nahe den Nullpunkt der Teilung erreicht. Hat man es mit einem besonders wasserstoffreichen Gase zu tun, so saugt man nach der ersten Verbrennung und Feststellung der Volumenkontraktion nochmals Luft ein und verbrennt nochmals. Oder man führt durch *k* Sauerstoffgas statt Luft ein und verbrennt nur einmal.

Hat man nach Zuführung von Luft (bzw. Sauerstoff) das Gesamtvolumen abgelesen, so zündet man das Lämpchen *g* an und erwärmt die Verbrennungskapillare mäßig, so daß man sie gerade für einen Augenblick anrühren kann, ohne sich die Finger zu verbrennen. Nun hebt man die Standflasche etwas, um das Gas in *a* unter einen geringen Überdruck zu bringen, öffnet Hahn *e* und schickt durch weiteres Heben der Flasche oder durch sanftes Öffnen eines ihr benachbarten Quetschhahnes, nach Hochstellung der Flasche, das gesamte Gas nach *h*, wobei der Palladiumasbest an dem dem Gasstrome entgegengesetzten Ende in lebhaftes Glühen gerät. Hat das Wasser die obere Marke von *a* erreicht, so befördert man das durch dieses einmalige Hinüber- und Herüberführen meistens vollständig von Wasserstoff befreite Gas nach *a* zurück und liest ab. Man wird das Hin- und Herführen des Gases noch einmal wiederholen und sich von der Konstanz des Volumens überzeugen, ebenso auch davon, ob im Gase noch Sauerstoff vorhanden ist. Bei hohen Wasserstoffgehalten (z. B. Wassergas), wenn zuviel Gas für die Verbrennung genommen wurde, reicht der Luftsauerstoff nicht zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffes aus. Die eintretende Volumkonstanz ist dann nicht auf vollständigen Aufbrauch von Wasserstoff, sondern auf den von Sauerstoff zurückzuführen. Man mischt neuerlich Luft zu und beobachtet, ob nun beim Überführen des Gasgemenges über Palladiumasbest das Volumen konstant bleibt. Erst wenn dies der Fall ist, ist die Sicherheit für totale Verbrennung des Wasserstoffs gegeben.

Wie schon S. 242 erwähnt wurde, ist die Absorption des Kohlenoxydes durch Kupferchlorür keine angenehme quantitative Bestimmung, was man namentlich bei kohlenoxydreichen Gasen zu beachten hat. Man muß deshalb nach beendeter Wasserstoffabsorption und nach Ablesung der Volumenkontraktion das Gas noch in dem Absorptionsgefäße *b* von seinem vom Kohlenoxyd herrührenden Kohlendioxydgehalte

[1]) Wenn das Kohlenoxyd nur in geringen Mengen (nicht über 2—3 Proz.) vorhanden ist, so kann man zur Bestimmung des Wasserstoffes besser die Absorption durch Kupferchlorür unterlassen und das (seinem Prozentgehalte nach durch einen vorherigen Versuch ermittelte) Kohlenoxyd direkt mit dem Wasserstoff verbrennen.

befreien und alsdann die Gesamtkontraktion in der Meßbürette *a* ablesen.

Beispiel. Ein Generatorgas gab in der Meßbürette *a* folgende Ablesungen:

1.	Nach Absorption des Kohlendioxyds	3,2
2.	- - - Sauerstoffes	3,2
3.	- - - Kohlenoxydes	24,2
4.	Nach Vermischung mit Verbrennungsluft . . . . . (also 24,2 — 0,9 = 23,3 Luft hinzugeführt)	0,9
5.	Nach Verbrennung des Wasserstoffes . . . . . (also 10,8 — 0,9 = 9,9 Kontraktion)	10,8
6.	Nach Absorption des beim Verbrennen aus dem unabsorbierten Kohlenoxyd gebildeten Kohlendioxyds (also 11,4 — 0,9 = 10,5 Gesamtkontraktion).	11,4

Man hat also in diesem Generatorgase:

Kohlendioxyd	3,2	Proz.
Sauerstoff	0,0	-
Kohlenoxyd [1])	21,6	-
Gasrest (Stickstoff, Wasserstoff und etwas Methan)	75,2	-
	100,0	Proz.

Die Gesamtkontraktion des Volumens nach der Verbrennung des Wasserstoffes und nach Absorption des vom unabsorbierten Kohlenoxyd herrührenden Kohlendioxyds betrug = 10,5. Da nun das in diesen 10,5 ccm enthaltene Volumen Kohlendioxyd (11,4 — 10,8 = 0,6 ccm) genau gleich ist dem ursprünglich vor der Verbrennung vorhandenen unabsorbierten Kohlenoxyd (also ebenfalls 0,6 ccm), und da ferner sowohl 2 Vol. Wasserstoff als 2 Vol. Kohlenoxyd je 1 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung gebrauchen, um in Form von Wasser bzw. Kohlendioxyd nach vollzogener Gesamtkontraktion verschwunden zu sein, so findet man durch Multiplikation letzterer mit $\frac{2}{3}$ das ursprünglich im Generatorgase vor der Verbrennung vorhandene Gesamtvolumen Wasserstoff + (nach der Absorption des CO) unabsorbiert gebliebenes Kohlenoxyd. Die Gesamtkontaktion $10{,}5 \times \frac{2}{3}$ gibt 7,0 ccm oder Vol.-Proz. Wasserstoff + unabsorbiert gebliebenes Kohlenoxyd. Letzteres ist aber gleich dem nachträglich absorbierten Volumen Kohlendioxyd also + 0,6 ccm oder Vol.-Proz. Man hat also gefunden:

Kohlendioxyd	3,2	Proz.
Sauerstoff	0,0	-
Kohlenoxyd	21,6	-
Wasserstoff (7,0 — 0,6) .	6,4	-
Stickstoff und etwas Methan	68,8	-
	100,0	Proz.

Anderweitige Abänderungen des Orsat-Apparats.

In der Literatur ist eine große Zahl von verschiedenen Ausführungsformen von Orsat-Apparaten für einfache Generator- oder Rauchgasanalyse sowie für Untersuchung komplizierter zusammen-

[1]) Es wurden absorbiert: 24,2 — 3,2 = 21,0 Proz. Kohlenoxyd. Ferner nachträglich noch absorbiert 11,4 — 10,8 = 0,6 Proz. von der Verbrennung des unabsorbierten Kohlenoxyds.

gesetzter Gasgemische beschrieben worden. Viele von diesen beschriebenen Apparaten sind gar nicht im Handel erhältlich. Wir führen in Kürze nur die wichtigsten Konstruktionen an, mit Hervorhebung der von den vorherbeschriebenen Ausführungen verschiedenen Modifikationen.

Der Gasanalysator von Gebhardt (Chem.-Ztg. **31**, 283; 1907, zu beziehen von A. Primavesi, Magdeburg) dient zur Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffs in Feuergasen. Er besteht aus einer Meßbürette, einem mit Phosphor beschickten Absorptionsgefäße und einer mit Gummipumpe verbundenen Absorptionsflasche.

Beim Apparate zu Bestimmung von Kohlendioxyd in Rauchgasen von Ströhlein & Co., Düsseldorf (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 323; 1907) drückt das zu untersuchende Gas eine bestimmte Menge Absorptionslauge, indem es diese durchstreicht, in ein Meßgefäß. Aus dem Stande der Absorptionsflüssigkeit in diesem läßt sich sofort der Kohlendioxydgehalt ablesen.

Sodeau (Chem. News **89**, 61; 1904) gibt einen abgeänderten Orsat-Apparat zur Bestimmung unverbrannter Bestandteile in Rauchgasen an. In einem Holzgestell sind Niveauflasche, Meßröhre, zwei Absorptionsröhren (für Kohlendioxyd und Sauerstoff) und eine Winklersche Pipette mit elektrisch zur Weißglut erhitzbarem Platindraht (s. später bei F. Fischers Apparat für Untersuchung von Generatorgas) montiert. Dadurch ist die Bestimmung von Kohlendioxyd und Sauerstoff durch Absorption, von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Verbrennung möglich gemacht.

Der Apparat von Babb (Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 156; 1905) enthält 6 Absorptionsgefäße mit je 250 ccm Inhalt, ein Explosionsrohr, zwei Trockenbatterien, eine Induktionsspule und zwei Nivellierflaschen. Zweckmäßig erscheint hierbei eine abgeänderte Konstruktion der Absorptionsröhren, wobei das zu untersuchende Gas durch die Absorptionsflüssigkeit streichen muß. Bei der Ausführungsform von Bement (ebenda, S. 1252) wird durch eine Kautschukpumpe die Absorptionsflüssigkeit in das Gas eingespritzt.

Barnhart und Randall (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **3**, 337; 1908) haben einen modifizierten Orsat-Apparat angegeben, der sich von dem einfachen Typ nicht nur durch die Form der Absorptionsgefäße, sondern auch deren Anordnung unterscheidet. Das Meßrohr ist oben durch einen Sechsweghahn abgeschlossen, an dessen Kapillarröhren radial die Absorptionspipetten angeschlossen sind.

Einen recht zweckmäßigen Apparat stellt nach den Entwürfen der Gasmotorenfabrik Deutz die Glasinstrumentenfabrik Dr. Siebert & Kühn, Cassel, her (Chem.-Ztg. **32**, 880; 1908).

In einem tragbaren Kasten sind vier Absorptionsgefäße auf einem ausziehbaren Boden angeordnet, der beim Gebrauch herausgenommen und, wie Fig. 93 zeigt, auf den Kasten als Unterlage aufgesetzt werden kann.

Die Absorptionsgefäße sind auf einer Messingunterlage drehbar, so daß sie nacheinander mit der Meßbürette (Fig. 95) durch ein kurzes Schlauch- oder Gasrohrstück verbunden werden können.

Die Bauart der Absorptionsgefäße zeigt Fig. 94. In die weiten Hälse der Gefäße *A* sind als Deckel Glasglocken *B* eingeschliffen, die sich über durchlöcherte Einsatzgläser legen. Bei der Prüfung wird die Absorptionsflüssigkeit durch das unter Druck eingeführte Gas in den äußeren Ringraum verdrängt, wodurch an den Glasstäben *G* große Absorptionsflächen freigelegt werden. Bei den für die Absorption

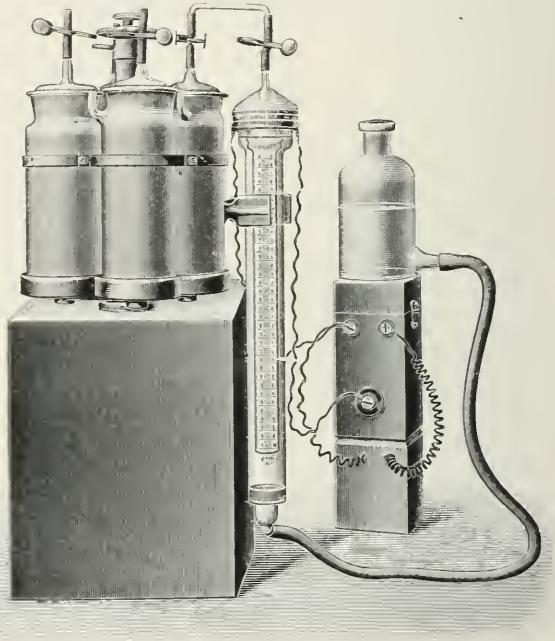


Fig. 93.

von Sauerstoff bestimmten Gefäßen werden Phosphorstangen angewendet. Die Meßbüretten (Fig. 95), die mit oder ohne Absperrhahn ausgeführt werden, sind geteilte Glasrohre *B* mit gläsernem Kühlmantel *M* und oben eingeschmolzenen Platinelektroden zum Entzünden verbrennbarer Gasgemische. Der erforderliche Strom wird von einer kleinen Trockenbatterie geliefert. Nicht zündfähige Gasreste, z. B. von Abgasen, werden in einem besonderen Quarzglasgefäße verbrannt.

Durch Absorption wird der Gehalt des Gases an Kohlendioxyd, schweren Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff, durch Verbrennung Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan ermittelt.

Der Apparat von Wencélius (Stahl und Eisen **22**, I, 664; 1902, gefertigt von Ströhlein & Co., Düsseldorf) dient speziell für die Untersuchung von Generator- und Hochofengas. Es sind zwei Meßbüretten von 100 ccm Inhalt, die eine für Ablesungen von 0—50, die andere für solche von 50—100 ccm, ferner Absorptionsgefäße für Kohlendioxyd und Sauerstoff vorgesehen. Die Verbrennung der brennbaren Bestandteile geschieht in einer erhitzten Platinkapillare. Aus der Kontraktion, der Verbrennungskohlensäure und der Bestimmung des noch vorhandenen Sauerstoffs können nach S. 244 die Gehalte an Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan ermittelt werden.

Fieber (Chem.-Ztg. **29**, 80; 1905) hat einen Apparat mit vier Absorptionsgefäßen und einer kugligen Explosionspipette mit besonderer Niveauflasche angegeben (Verfertiger: W. J. Rohrbeck Nachf., Wien I). Ähnlich ist der Apparat von B. Neumann (Chem.-Ztg. **29**, 1128; 1905). Die Apparate von Hankus (Stahl und Eisen **23**, I, 261; 1903, gefertigt von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin), und Hahn (Journ. f. Gasbeleucht. **49**, 367, 474; 1906, bei Corn. Heinz, Aachen) haben vier Absorptionspipetten für Lauge, rauchende Schwefelsäure, Pyrogallol und ammoniakalische Kupferchlorürlösung und ein wassergekühltes Verbrennungsgefäß mit Platinspirale. Die Apparate sind mit besonders wirksamen Absorptionsgefäßen „Strahlsaugern" (Nowicki, Chem. Zentralblatt **1905**, II, 919) ausgerüstet.

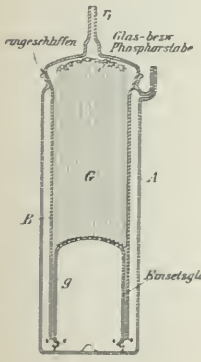


Fig. 94.

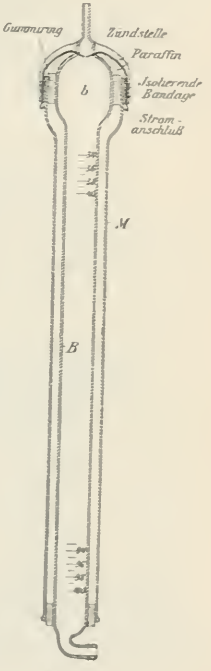


Fig. 95.

J. Pfeiffer beschreibt einen zweckmäßig abgeänderten Orsat-Apparat (Journ. f. Gasbeleucht. **51**, 523; 1908), bei dem der Kapillarfehler vermieden wird, und durch Anwendung von mit Schwefelsäure angesäuertem und durch Methylorange rot gefärbtem Sperrwasser Fehler, die durch Mischung von Absorptionsflüssigkeit mit Sperrflüssigkeit entstehen, unschädlich gemacht werden. Es sind ein Meßrohr, drei Absorptionspipetten und eine mit Quecksilber gefüllte Explosionspipette vorgesehen. Um auch geringe Mengen unverbrannter Gase, die unmittelbar nicht zur Explosion gebracht werden können (z. B. Auspuffgase von Großgasmaschinen) zu bestimmen, ist eine vierte Pipette mit Zink und Schwefelsäure für Herstellung von reinem Wasserstoff gefüllt, vorhanden.

Zur Untersuchung von Grubengasen dienen die sog. Grisoumeter (Verfertiger: E. Heinz, Aachen; G. A. Schultze, Charlottenburg), welche durch eine elektrisch zum Glühen zu bringende Platinspirale das Methan-Luftgemisch verbrennen. Aus der Kontraktion und der Verbrennungskohlensäure wird nach S. 243 der Gehalt an Methan ermittelt. Für Ermittelung geringer Methangehalte schlägt Cl. Winkler (Techn. Gasanalyse, S. 179) die Verbrennung des Methans und titrimetrische Bestimmung der entstandenen Kohlensäure vor.

Der Jellersche Apparat (Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 692; 1896) zur Bestimmung geringer Kohlenoxyd- und Methangehalte in Grubenwetterströmen wird neuerdings von Wendriner (ebenda **17**, 1062; 1904) empfohlen.

Genaueres über die Analyse von Grubengasen findet sich bei O. Brunck, Chemische Untersuchung der Grubenwetter, Freiberg 1900.

Hempels Gasbürette mit Absorptionspipetten.

W. Hempel (Gasanalytische Methoden, Braunschweig) hat die Ettlingsche Gaspipette (vgl. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 241) in mannigfaltiger Weise ausgebildet. Seine Gasbürette (Fig. 96) besteht aus den beiden Glasröhren *a* und *b*, welche in mit Blei beschwerte Holzfüße eingesetzt sind und durch einen etwa 120 cm langen, dünnen Gummischlauch miteinander in Verbindung stehen. Die Röhren *a* und *b* sind innerhalb der Holzfüße rechtwinklig umgebogen und konisch verengt, das aus dem Holze herausragende Ende hat etwa 4 mm äußeren Durchmesser und ist etwas aufgekröpft, so daß ein überzogener Gummischlauch dicht daran befestigt werden kann. Die Meßröhre *b* verläuft an ihrem oberen Ende in ein etwa ½ bis 1 mm weites, 3 cm langes, starkwandiges Röhrchen, an welches ein kurzes Stück neuer, schwarzer Gummischlauch befestigt ist. Ein Quetschhahn schließt, indem man das Gummistück dicht hinter der Glasröhre zuklemmt, dieselbe in genügender Weise ab.

Die Absorptionspipette (Fig. 97) besteht aus zwei großen Kugeln *a* und *b*, welche durch die Röhre *d* miteinander verbunden sind, und dem doppelt gebogenen, ½ bis 1 mm weiten, ganz starkwandigen Glasrohre („Kapillarrohre") *c*. Kugel *a* faßt etwa 100 ccm, *b* 150 ccm, damit, wenn *b* mit 100 ccm Gas gefüllt ist, noch hinlänglicher Raum für das Absorptionsmittel darin bleibt. Um die Pipette vor dem Zerbrechen zu schützen und eine leichtere Handhabung zu ermöglichen, ist sie auf eine mit Fuß versehene Holzfassung geschraubt oder nach einer sehr zweckmäßigen Ausführung von Bender und Hobein, München, durch Schrauben an einem leichten Eisengestell befestigt. Bei *m* ist, um den Flüssigkeitsfaden in der Kapillare erkennbarer zu machen, eine weiße Porzellanplatte eingelassen.

Die Absorptionspipette für feste Reagenzien ist wie die vorige konstruiert, nur daß sie statt der Kugel *b* einen zylin-

drischen Teil *a* (Fig. 98) hat, welcher durch einen unten befindlichen halsförmigen Ansatz mit festen Körpern (Phosphor u. dgl.) gefüllt werden kann. Man wendet die zusammengesetzte Absorptionspipette da an, wo an der Luft veränderliche Absorptionsmittel (wie Pyrogallussäurelösung oder ammoniakalisches Kupferchlorür) oder lästige Dämpfe ausstoßende Substanzen (wie Brom) benutzt werden. Die eigentliche Absorptionsvorrichtung ist bei dieser Pipette *a* und *b*, während das Kugelpaar *c* und *d* nach Eingießen von etwas Wasser einen hydraulischen Verschluß bildet.

Zur Füllung der Pipetten mit Absorptionsflüssigkeit gießt man bei der einfachen Absorptionspipette (Fig. 97) die Flüssigkeit in den weiten Rohransatz von *a* und saugt die in *b* befindliche Luft durch das Kapillarrohr *c* vorsichtig ab. Nach der Füllung soll die Kugel *b* vollständig und bis in die heberförmige Biegung des Kapillarrohres hinein gefüllt sein, während die Kugel *a* nahezu leer bleibt. Die Füllung der zusammengesetzten Absorptionspipette (Fig. 98) geschieht am besten dadurch, daß man auf das Kautschukende des an die Kugel *a* angeschmolzenen Kapillarrohres ein wenigstens meterlanges Trichterrohr aufsetzt, durch welches man die Absorptionsflüssigkeit eingießt.

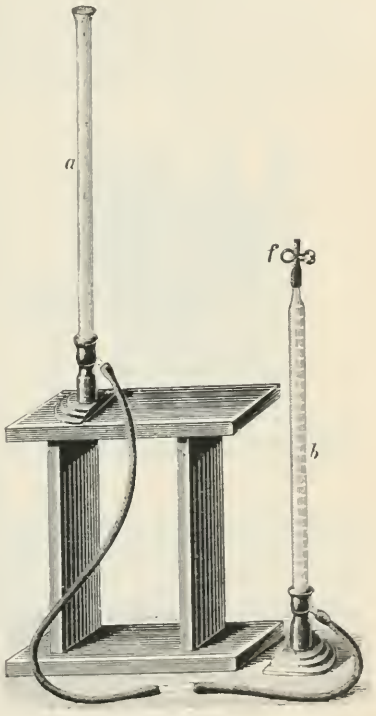


Fig. 96.

Zur Ausführung der Analyse entfernt man die Verbindungskapillare *E* (Fig. 99), hebt die vorher mit Wasser gefüllte Standröhre *B* mit der linken Hand empor und öffnet mit der rechten den Quetschhahn *f* der Meßröhre *A*, bis diese gefüllt ist, und das Wasser auszutreten beginnt. Nunmehr verbindet man den Schlauch des Quetschhahnes *f* mit dem bereits mit Gas gefüllten Saugrohre, setzt die Standröhre auf den Boden des Zimmers und läßt das Gas durch Öffnen des Quetschhahnes *f* in die Meßröhre eintreten.

Um nun 100 ccm Gas zur Abmessung zu bringen, füllt man in die Bürette zunächst etwas mehr als 100 ccm Gas, preßt dasselbe durch Heben der Standröhre auf ein kleineres Volumen als 100 ccm zusammen, klemmt den Verbindungsschlauch bei *g* mit dem Daumen und Zeigefinger der rechten Hand ab, senkt das Standrohr wieder und läßt nun durch vorsichtiges Lüften des Schlauches so viel Wasser zurücktreten,

daß die Nullmarke eben erreicht wird. Öffnet man dann den Quetschhahn *f* des Meßrohres einen Augenblick, so gleicht sich der Druck mit dem der äußeren Atmosphäre aus. Die Bürette enthält nunmehr 100 ccm Gas, wovon man sich durch eine Kontrollablesung bei in eine Ebene gebrachten Oberflächen der die Röhren erfüllenden Wassersäulen überzeugt.

Hierauf wird in der aus Fig. 99 ersichtlichen Weise die Pipette durch die Verbindungskapillare *E* mit der Bürette verbunden. Um zu vermeiden, daß hierbei kleine Luftblasen eingeschlossen werden, füllt man vor dem Einstecken der Verbindungskapillare das über dem Quetschhahn *f* befindliche Gummistück mit Wasser, steckt die Verbindungskapillare in das Gummistück, wodurch sie sich vollständig mit Flüssigkeit füllt, und schiebt sie in das mit zwei Fingern der rechten

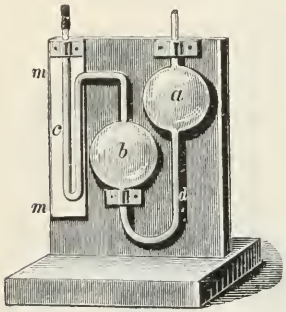


Fig. 97.

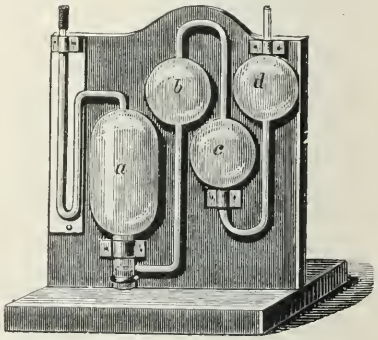


Fig. 98.

Hand gefaßte und dabei durch Breitdrücken von ihrem etwaigen Luftinhalt entleerte Gummistück *i* der Pipette. Öffnet man hierauf den Quetschhahn *f*, indem man gleichzeitig die Standröhre *a* hebt, so strömt das zu untersuchende Gas durch das Verbindungsrohr in die Absorptionspipette. Ist das Gas übergeströmt, so läßt man noch etwa ½ ccm Wasser nachtreten, wodurch das Kapillarrohr ausgespült und von dem vorher darin enthaltenen Absorptionsmittel hinlänglich befreit wird. Das Gas befindet sich nun zwischen zwei Flüssigkeitssäulen, dem Absorptionsmittel und dem die Kapillare erfüllenden Wasser, abgeschlossen. Jetzt löst man, nachdem die Bürette mittels des Quetschhahns *f* geschlossen ist, die Verbindung mit derselben und bringt durch gelindes Schwenken der Pipette das Gas zur Absorption. Dann verbindet man Bürette und Pipette wieder und läßt, indem man das Standrohr auf den Fußboden stellt, das Gas in die Bürette zurückströmen, wobei man acht hat, daß das Absorptionsmittel nur bis eben in den aufsteigenden Endschenkel der Pipettenkapillare, nicht aber in die Verbindungskapillare *E* dringt. Man schließt den Quetschhahn, entfernt die Pipette, hebt die Standröhre so hoch, daß beide Wasserspiegel in gleiche Ebene fallen, und liest ab.

In gleicher Weise kann man bei jedesmal gewechselter Pipette einen zweiten, dritten usw. Gasbestandteil zur Absorption bringen.

Zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan wird zunächst der Wasserstoff durch Palladiumschwamm absorbiert und hierauf das Methan durch Explosion verbrannt. Während reines Palladium sich indifferent gegen ein Gemisch von Wasserstoff, Methan und Stickstoff verhält, tritt beim Zusammenbringen dieser Gase mit oxydulhaltigem Palladium zunächst eine teilweise Verbrennung des Wasserstoffes unter Freiwerden von Wärme ein, welche das beigemengte metallische Palladium auf die Temperatur bringt, wo es

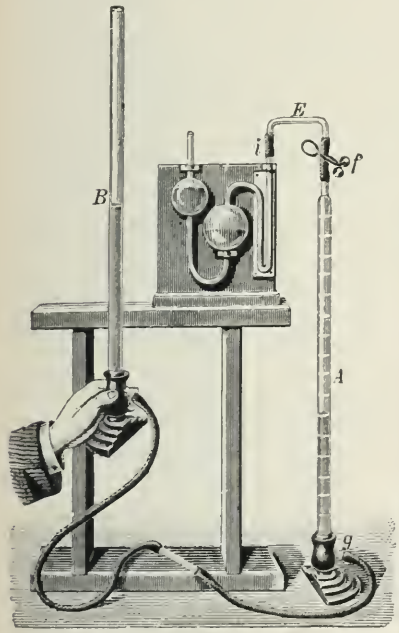


Fig. 99.

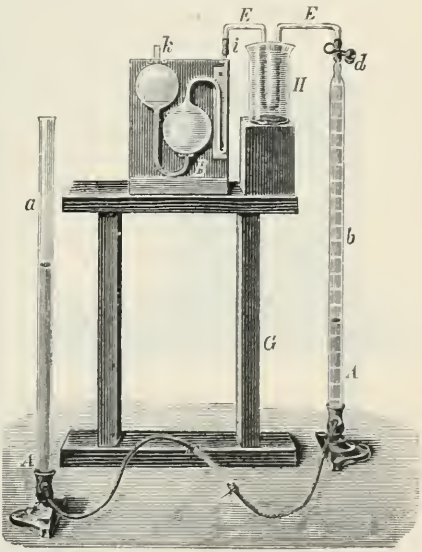


Fig. 100.

große Massen von Wasserstoff durch Okklusion absorbieren kann. Der Vorgang bei dieser Reaktion ist also teils Verbrennung, teils Okklusion.

4—5 g Palladiumschwamm werden in Portionen von etwa je 1 g auf dem Deckel eines Platintiegels bis nahe zum Glühen erhitzt, damit er sich oberflächlich mit der zur Reaktion nötigen Oxydulhaut überzieht. Man füllt nun ein U-Rohr (von 4 mm lichter Weite und 20 cm Gesamtlänge) mit 4 g dieses präparierten Palladiumschwammes an, stellt es in ein Becherglas *H* (Fig. 100) und füllt dasselbe mit warmem Wasser, welches man auf 90—100° erhitzt. Dieses heiße Wasser dient anfangs zum Einleiten der Reaktion, späterhin zur Abkühlung, damit infolge zu hoher Temperatur nicht auch das Methan teilweise verbrenne. Man

mißt nun das nach Entfernung aller absorbierbaren Bestandteile bleibende Gasgemisch von Wasserstoff, Methan und Stickstoff in der Bürette und verbindet mit derselben mittels der kapillaren Röhre *E* das die U-förmige Palladiumröhre enthaltende Becherglas und letzteres ebenfalls durch eine Kapillarröhre *E* mit einer bis etwa unter *i* mit Wasser gefüllten Gaspipette, welche lediglich dazu dient, ein wiederholtes Überführen des zu untersuchenden Gases durch das Palladiumrohr zu ermöglichen. Man verwendet dazu zweckmäßig die mit destilliertem Wasser gefüllte Explosionspipette (Fig. 101). Man treibt nun das Gas nach dem Öffnen des Quetschhahnes *d* durch Heben und Senken des Rohres *a* dreimal hin und her durch das Palladium. Hierauf ersetzt man das heiße Wasser im Becherglas durch solches von Zimmertemperatur und führt den Gasrest noch zweimal hin und her, um denselben vollständig abzukühlen. Es gelingt so, den Wasserstoff bis auf die letzte Spur zur Absorption zu bringen. Führt man dann das Gas so weit in das Meßrohr, daß das Wasser in der Pipette wieder bei *i* steht, so entspricht die Differenz der beiden Messungen vor und nach der Absorption dem Wasserstoffgehalt + der Menge Sauerstoff, welche in dem U-Rohre vorhanden war. Diese Luftmenge und damit ihr Sauerstoffgehalt läßt sich ein für allemal dadurch ermitteln, daß man das mit Palladium gefüllte U-Rohr an der einen Seite mit einem Glasstopfen und Gummistück verschließt und es durch Einstellen in Wasser auf etwa 9° abkühlt, dann durch eine Kapillare mit der ganz mit Wasser gefüllten Bürette in Verbindung setzt und nun durch Einstellen in siedendes Wasser die Temperatur auf 100° bringt. Die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft entspricht dann einer Temperaturdifferenz von 91°, also dem dritten Teil des eingeschlossenen Gasvolumens.

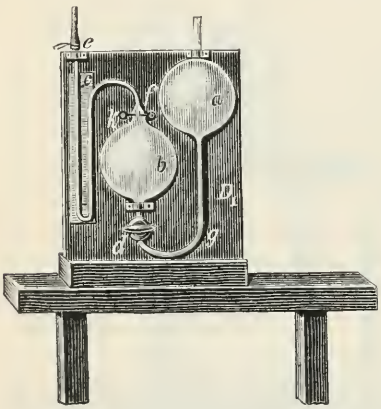


Fig. 101.

Das Palladium wird nach der Reaktion regeneriert, indem man zunächst durch Überleiten von Luft, wobei eine starke Erhitzung eintritt, etwaige tropfenförmige Feuchtigkeit wegschafft, so daß das Palladium sich als staubtrockener Körper leicht aus dem Rohr herausschütten läßt, und dann, wie oben angegeben, durch Glühen auf dem Deckel eines Platintiegels oberflächlich oxydiert. Da keine Luft dem Gasreste beigemischt werden muß, so kann derselbe unverdünnt und in seiner ganzen Menge verwendet werden. Dagegen versagt das Verfahren nach Dreh schmidt leicht bei Gegenwart von Kohlenoxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Salzsäure u. dgl.

Das nach Absorption des Wasserstoffs durch Palladium noch übrige Gemenge von Methan und Stickstoff wird nun in die Explosionspipette (Fig. 101) gebracht. Dieselbe besteht aus den beiden 150—200 ccm großen, durch das Rohr *g* miteinander verbundenen Kugeln *a* und *b*, an welche sich das Kapillarrohr *c* anschließt. Bei *f* sind zwei feine Platindrähte eingeschmolzen, die in leitender Verbindung mit den kupfernen Ösen k stehen; bei *d* befindet sich ein großer, schwach gefetteter Glashahn. Die Pipette ist mit verdünnter Kalilauge oder Wasser gefüllt.

Man führt nun zunächst das in der Bürette abgemessene, zu untersuchende Gas ein, dann die zu dessen Verbrennung nötige Luft, so daß die Kapillare *c* vollständig mit Wasser erfüllt ist. Man verschließt hierauf den Glashahn *d* und das Gummistück mit einem starken Quetschhahn und Glasstöpsel, mischt die Gase durch Schütteln und bringt zur Explosion, indem man die Ösen *k* mit den Poldrähten eines Induktionsapparates in Verbindung bringt und den Strom schließt. Hierauf öffnet man den Hahn *d* und absorbiert das gebildete Kohlendioxyd durch Schütteln. War die Pipette statt mit verdünnter Kalilauge mit Wasser gefüllt, so führt man den Gasrest nach der Verbrennung in die Gaspipette mit Kalilauge über und aus dieser in die Bürette. Der dritte Teil der Kontraktion entspricht dem Volumen des Methans. Der so gefundene Wert, von der Gesamtmenge des zu verbrennenden Gases abgezogen, entspricht dem Stickstoff. Enthält der zu explodierende Gasrest auf 100 Vol. nicht brennbaren Gases weniger als 26 Vol. brennbares Gas, so mischt man Knallgas zu, und zwar in solchem Verhältnisse, daß das zu explodierende Gemenge alsdann 26—64 (am besten 26—40) Vol. brennbares Gas enthält.

Diesem etwas mißlichen Explosionsverfahren ist die von Cl. Winkler (Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 286; 1889) vorgeschlagene explosionsfreie Verbrennung des Methans mittels eines elektrisch glühenden Palladiumdrahtes oder die Verbrennung mit der Drehschmidtschen Platinkapillare (Ber. **21**, 3245; 1888) vorzuziehen.

Einige Abänderungen der Hempelschen Apparate seien erwähnt: Babitt (Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1026; 1904) beschreibt einen feststehenden Hempel-Apparat, bei dem Meßrohr und Pipetten an einer Gleitstange aufgehängt sind. De Voldere (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 344; 1907) empfiehlt eine Modifikation, bei der das Niveaurohr durch eine Niveauflasche mit Seitenrohr, das Meßrohr durch eine Pfeiffersche Bürette (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 22; 1907) ersetzt ist. Hill (Proc. Chem. Soc. **24**, 95; 1908) bringt an der abwärts geführten Verbindungskapillare einen Dreiweghahn an, Spencer (Ber. **42**, 1786; 1909) empfiehlt einen Spezialhahn, um das Verbindungsröhrchen zwischen Messbürette und Absorptionspipette zuverlässig mit Flüssigkeit füllen zu können.

Zur Untersuchung von Generatorgas, Mischgas oder Wassergas verwendet F. Fischer (Zeitschrift f. angew. Chem. **3**, 591; 1890) den Apparat Fig. 103.

Er besteht wesentlich aus dem birnenförmigen Arbeitsbehälter A[1]) und dem mit Standrohr D verbundenen Meßrohr M. Trägt dasMeßrohr Millimeterteilung (wie in der Abbildung angedeutet), so muß es durch Ausmessen mit Quecksilber kalibriert werden; bei Kubikzentimeterteilung trägt das Meßrohr in gleicher Höhe dieselben Teilstriche, lediglich der bequemen Einstellung wegen. Die beiden Quecksilberflaschen F und L hängen in entsprechend ausgeschnittenen Holzstücken z, welche durch Blechstreifen m mit Gelenk bzw. Bügel w verbunden sind und dadurch leicht und sicher an den mit entsprechenden Einkerbungen versehenen Holzstäben H in beliebiger Höhe aufgehängt werden können. Das unten eingesetzte oder seitlich an A angeschmolzene Rohr a ist durch starkwandigen Kautschukschlauch mit F verbunden. Der Zünder g besteht aus einem Nickelrohr, durch welches ein Nickeldraht v, durch ein Glasrohr isoliert, geführt ist. Oben sind beide Teile mit Ansätzen versehen, welche durch einen spiralförmig gewundenen Platindraht verbunden sind (Fig. 102). Unten ist die Vorrichtung mit zwei Klemmschrauben versehen. Damit der Platindraht gleichmäßig glüht, ohne abzuschmelzen, empfiehlt es sich, in den Stromkreis einen veränderlichen Widerstand einzuschalten und mit der abnehmenden Stromstärke entsprechend zu verringern; bei Verwendung von 3 Elementen kann man so sehr bequem den Draht 1—1½ Minuten, also genügend lange, rot glühend erhalten; wird der Draht hellrot glühend, so ist der Vorsicht wegen der Widerstand zu vergrößern, damit der Draht nicht abschmilzt. Die Verbindung bei c wird durch Gummischlauch und Messingschelle bewerkstelligt[2]).

Fig. 102.

Bei Ausführung der Analyse zieht man Zünder g nach unten (so daß die Drahtschlinge in den unteren Teil von A kommt), füllt A, M, D durch Heben der beiden Flaschen mit Quecksilber, schließt die Quetschhähne auf den Schläuchen und die drei Glashähne, so daß das Schlauchende des Dreiweghahnes d[3]) mit Wasser oder Quecksilber gefüllt bleibt, steckt das eine ausgezogene Ende der die Gasprobe enthaltenden zugeschmolzenen Glaskugel (S. 236) hinein, bricht die Spitze innerhalb des Schlauches ab, taucht das andere Ende in Wasser (oder Quecksilber), bricht auch hier die Spitze ab, dreht Hahn d so, daß die Verbindung mit A hergestellt ist, und saugt die Gasprobe durch Senken der Quecksilberflasche F nach A herüber. Nun dreht man Hahn d und h um 90° und treibt durch Heben der Quecksilberflasche F und Senken der anderen Flasche L die erforderliche Menge des Gases in das Meßrohr M. Ist im Behälter A ein Gasrest

[1]) Es ist zu beachten, daß der obere Teil von A so weit ist, daß kein Tropfen hängen bleibt.

[2]) Die Entfernung zwischen v und d wird etwas größer genommen, als die Figur angibt.

[3]) Hahn d muß des sicheren Abschlusses wegen 12 bis 15 mm dick sein.

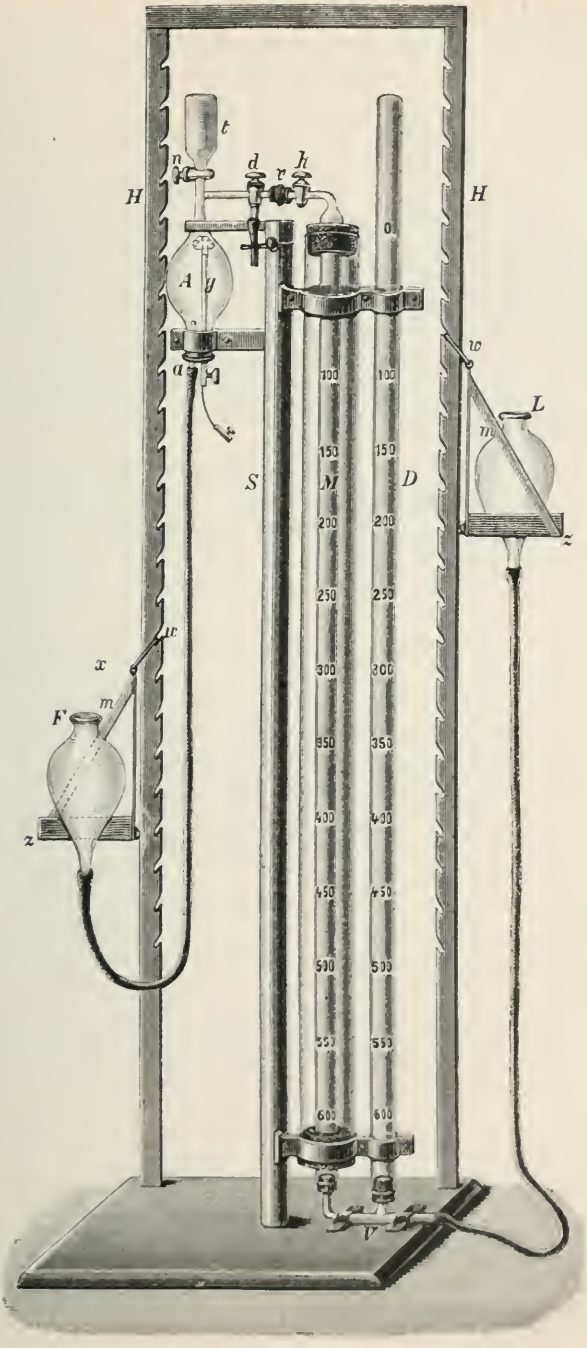

t
n
d
r
h
H
H
A
g
a
w
L
m
S
M
D
z
x
w
m
F
z
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
V

Fig. 103.

und etwaiges übergesogenes Wasser enthalten, so drückt man diese durch Hahn *d* nach außen. Nun wird die Gasprobe gemessen, durch Trichter *t* 0,3—0,5 ccm Kalilauge in Behälter *A* gelassen, dann die Gasprobe aus *M* nach *A* übergeführt, nach der Bindung des Kohlendioxyds wieder nach *M*; man läßt dabei aber die Kalilauge nur bis zu einer Marke unmittelbar vor *d* steigen, welche bei der Kalibrierung des Rohres berücksichtigt werden kann. Ist so das Kohlendioxyd bestimmt und auf Sauerstoff (welcher aber in Heizgasen selten vorhanden ist) mit Pyrogallol [1]) geprüft, so muß Behälter *A* bis Hahn *d* sorgfältig gereinigt werden, da sonst nach der Verbrennung ein Teil des gebildeten Kohlendioxyds sofort gelöst wird, so daß die Kontraktion zu groß ausfällt. Dieses geschieht durch Eingießen von 10—20 ccm Wasser in den Trichter *t*, Senken der Flasche *F*, dann Heben derselben, so daß die Flüssigkeit durch Hahn *d* in eine (durch ein kurzes Glasrohr und längeren Schlauch damit verbundene) Flasche abfließt. Dieses wird zwei- bis viermal wiederholt [2]).

Zur Verbrennung des Wasserstoffs, Kohlenwasserstoffs und Kohlenoxyds saugt man durch Hahn *n* die erforderliche Menge atmosphärische Luft in Rohr *M* ein; für 100 T. Generatorgas genügen meist 120 T., für Mischgas 150 T. Luft [3]). Nach dem Messen werden Hähne *d* und *h* so gestellt, daß beim Heben der Flasche *L* das Gasgemisch in den Behälter *A* tritt. Sobald die Platinspirale des hochgeschobenen Zünders *g* (wie Fig. 103 zeigt) aus dem Quecksilber herausragt, schließt man den Strom, so daß die Spirale eben rotglühend wird, und treibt rasch den Rest des Gases ein. Die Verbrennung findet dann meist ohne, sonst aber jedenfalls mit völlig gefahrloser Verpuffung statt.

Will man Sauerstoff verwenden (was jedoch für technische Zwecke meist überflüssig ist), so stellt man diesen passend mit Kaliumchlorat her. Man bringt etwa 2 g Kaliumchlorat in das kurze Reagensrohr *r* (Fig. 104), setzt den Stopfen auf, verbindet *e* mit einem Glasrohr, welches in ein Gefäß mit Wasser taucht (und lediglich als Sicherheitsventil dient), *a* mit dem Schlauchansatz des Hahnes *d* (Fig. 103). Mit einer kleinen Flamme bringt man die Sauerstoffentwicklung in Gang, läßt das Gas zunächst durch *e* entweichen, dann durch *d* und *n*, schließt *n*

---

[1]) Da Behälter *A* bereits überschüssige Kalilauge enthält, so läßt man durch Hahn *n* lediglich etwa 0,1 ccm Pyrogallussäurelösung (1: 3) zutreten.

[2]) Sollte durch Unachtsamkeit auch etwas Kalilauge über *d* hinaus bis *h* oder gar bis *M* gelangt sein, so läßt man nach beendeter Reinigung von Rohr *A* nochmals Wasser durch Trichter *t* eintreten, hebt *F*, bis alle Luft durch Hahn *n* und *d* (durch letzteren auch etwas Wasser) entfernt ist, worauf man den Quetschhahn auf dem Schlauchansatz schließt und durch Drehen der Hähne *d* und *h* um 90° das Wasser nach *M* übertreten läßt. Dann hebt man Flasche *L* und senkt *F*, so daß die Gasprobe, das Wasser und auch etwas Quecksilber nach *A* übertritt. Ist dieses geschehen, so läßt man nur die Gasprobe nach *M* zurücktreten, schließt Hahn *d* nach *M* zu ab, sobald die Flüssigkeit denselben fast berührt, sofort auch *h* und läßt nun das Wasser wieder durch *d* abfließen. Man sorgt dafür, daß das Schlauchende von *d* mit Wasser (oder Quecksilber) gefüllt bleibt.

[3]) Faßt das Meßrohr *M* 120 ccm, so nimmt man also für 50 ccm Generatorgas etwa 60 ccm Luft bzw. auf 50 ccm Mischgas 70 ccm Luft.

und senkt langsam Flasche F, so daß sich in A die genügende Menge reinen Sauerstoffs sammelt (der Überschuß entweicht durch e), von dem man die erforderliche Menge nach M überführt. Bei Verwendung von Sauerstoff findet meist Verpuffung statt, so daß Anfänger gut tun, das Gasgemenge so zu behandeln wie beim Wassergas.

Da 100 ccm Wassergas 70—73 ccm Sauerstoff, somit etwa 360 ccm atmosphärische Luft erfordern, so sind auf 25 ccm Wassergas etwa 75 ccm Luft erforderlich. Will man (zur Erreichung größerer Genauigkeit) 40 ccm Wassergas verwenden, so nimmt man etwa 35 ccm Luft und 25 ccm Sauerstoff; man läßt so viel von dem Gemisch nach A, daß die Spirale des hochgeschobenen Zünders g (s. Fig. 102) außer Quecksilber ist, schließt Hahn d, senkt Flasche F (um die Verpuffung zu mäßigen), bringt Zünder g zum schwachen Glühen, unterbricht den Strom, läßt wieder etwa 30 ccm des Gasgemisches nach A, zündet bei geschlossenem Hahn d nochmals und behandelt dann den Rest ebenso. Dieses vorsichtige Verfahren ist besonders Anfängern zu empfehlen; nach einiger Übung kann man so verfahren wie beim Generatorgas, nur muß Hahn h möglichst enggestellt werden, um ein Überschlagen der Verpuffung nach M zu verhindern. Eine Explosion ist dann ausgeschlossen.

Fig. 104.

Man läßt das Gasgemisch nach M nochmals zurücktreten und führt es über die glühende Platinspirale wieder nach B, dann zur Messung nach M. Man findet so die durch die Verbrennung bewirkte Kontraktion des Gasgemenges. Dann bestimmt man in der S. 270 besprochenen Weise das gebildete Kohlendioxyd und den überschüssigen Sauerstoff und hat dann alle zur Berechnung von CO_2, CO, CH_4, H, O und N erforderlichen Zahlen.

Um wissenschaftlich genaue Zahlen zu bekommen, sind M und D in Millimeter geteilt, und bei jeder Ablesung wird durch ein in den Wassermantel von M eingesetztes Thermometer die Temperatur, ferner Barometerstand und der Quecksilberstand in M und D (durch Lupe) abgelesen. Die Berechnung [1]) der erhaltenen Resultate geschieht dann auf 0^0 und 1000 mm Barometerstand nach

$$V = \frac{v\,(B - b - e)}{1000\,[1 + (0{,}00366\,t)]},$$

wobei v das abgelesene Volumen des Gases, B der Barometerstand (red. auf 0 [1]), b der Quecksilberstand in $M - D$ und e die Spannung des Wasserdampfes bei t^0 bedeutet. Stellt man vor jeder Ablesung (mit Lupe) das Quecksilber in D und M genau gleich hoch, so ist die Be-

[1]) Ausführlich in Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 88.

rechnung auf 1000 mm und die Berücksichtigung des Barometerstandes überflüssig, so daß nur die etwaige Temperaturänderung des Wassers im Rohr *M* zu berücksichtigen ist. Bei einiger Vorsicht kann man aber auch diese vermeiden, so daß dann alle diese Korrektionen wegfallen.

Nun geben nach der Gleichung $CO + O = CO_2$ 2 Vol. Kohlenoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Kohlendioxyd, somit eine Kontraktion von $\frac{1}{2}$, nach $CH_4 + 4\,O = CO_2 + 2\,H_2O$ 2 Vol. Methan mit 4 Vol. Sauerssfoff 2 Vol. Kohlendioxyd, somit eine Kontraktion von 2, und nach $H_2 + O = H_2O$ gibt Wasserstoff eine Kontraktion von $\frac{3}{2}$. Die drei Gase geben sonach eine Kontraktion von $\frac{1}{2}$ c, 2 m und $\frac{3}{2}$ w; die Gesamtkontraktion n ist gleich der Summe der einzelnen Verdichtungen, oder

$$n = \tfrac{1}{2}\,c + 2\,m + \tfrac{3}{2}\,w.$$

Ferner ist die Menge des gebildeten Kohlendioxyds $k = c + m$ und das Gesamtvolumen $V = c + m + w$, folglich die Menge von

Wasserstoff $w = V - k$
Kohlenoxyd $c = \tfrac{1}{3}\,k + V - \tfrac{2}{3}\,n$
Methan $m = \tfrac{2}{3}\,k - V + \tfrac{2}{3}\,n$.

Ein Beispiel von Generatorgas möge diese Berechnung (abger. Zahlen) erläutern:

Angewendet . . . . 60 ccm
Nach Abs. d. CO_2 . . 56,1, somit 3,9 ccm CO_2
- Einl. v. Luft . . 116,1, - 60 ccm Luft, darin 47,4 ccm N
- Verbrennung . . 101,2. - n = 14,9
- Abs. d. CO_2 . . 87,6, - k = 13,6
- Absorption des Sauerstoffs . . 85,7

Davon atm. Stickst. . 47,4, folglich 38,3 ccm N u. V = (56,1 — 38,3) = 17,8.

Somit:

17,8 — 13,6 = 4,2 ccm Wasserstoff
4,5 + 17,8 — 10 = 12,3 - Kohlenoxyd
9,1 — 17,8 + 10 = 1,3 - Methan.

Zusammen:

Kohlendioxyd . . .	3,9	oder	6,5 Proz.
Kohlenoxyd	12,3	-	20,5 -
Methan	1,3	-	2,2 -
Wasserstoff	4,2	-	7,0 -
Stickstoff	38,3	-	63,8 -
	60,0	oder	100,0 Proz.

Apparate für schnelle und kontinuierliche Gasanalyse.

In den letzten Jahren haben die Methoden und Apparate für schnelle und kontinuierliche Gasanalysen immer größere Verbreitung gefunden. Da von den in der Literatur beschriebenen Ausführungsformen viele im Handel nicht erhältlich sind (Samter, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1851; 1907), so sollen im nachfolgenden nur jene Konstruktionen beschrieben werden, welche tatsächlich in der Praxis angewendet und von Spezialfirmen bezogen werden können.

In den meisten Fällen handelt es sich um schnelle oder kontinuierliche Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes von Rauchgasen zur Kontrolle des Heizers, doch können die angegebenen Apparate auch zur Bestimmung anderer Gasgemische verwendet werden.

Die Luxsche Gaswage (Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Berlin N) ist durch die Schnellgaswage (bei G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg) verbessert worden. Ein Mikromanometer wird mit einem 2 m langen Glasrohre, das abwechselnd mit dem zu untersuchenden Verbrennungsgase, dann mit Luft gefüllt werden kann, in Verbindung gebracht. Das spezifische Gewicht der Verbrennungsgase hängt hauptsächlich von der Menge des in ihnen enthaltenen Kohlendioxyds ab. Das Mikromanometer gibt direkt die Prozente Kohlendioxyd an. Eine Saug- und Druckpumpe ermöglicht, das gläserne Standrohr rasch mit Luft bzw. dem zu untersuchenden Gasgemische zu füllen.

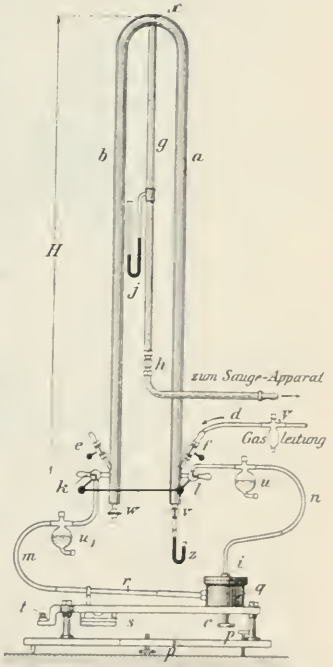


Fig. 105.

Eine vollständig selbsttätig erfolgende Angabe des Kohlendioxydgehaltes geschieht beim Rauchgasanalysator, System Krell-Schultze (Zeitschrift d. Vereins deutscher Ingen. **1900**, 157, zu beziehen bei G. A. Schultze, Berlin-Charlottenburg). Die Wirkungsweise des Apparats erfolgt ebenfalls durch Feststellen der Gewichtsunterschiede einer Gas- und einer Luftsäule von gleicher Höhe. Durch ein kommunizierendes Röhrenpaar mit gleich langen Schenkeln *a* und *b* (Fig. 105) wird einerseits das zu untersuchende Gas, andrerseits Luft durchgesaugt. Der Gewichtsunterschied beider gleichhoher Gassäulen wird durch ein empfindliches Mikromanometer (*q*, *r*) angezeigt. Der jeweilige Stand der Meßflüssigkeit im Mikromanometer kann durch eine Lichtquelle photographisch ununterbrochen aufgezeichnet werden. Zweckmäßig wird der Apparat gegenüber den Kesselfeuerungen aufgestellt und mit Fernablesung ausgerüstet, so daß der Heizer von seinem Stande aus den Kohlensäuregehalt der Rauchgase ablesen kann. (Schematische Abbildungen und ausführliche Beschreibung gibt Dosch in seinem Buche: „Brennstoffe, Feuerungen und Dampfkessel" **1907**, S. 225 und Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 473; 1907.)

Diese auf dem Prinzip des hydrostatischen Druckunterschiedes

konstruierten Apparate lassen sich natürlich auch für alle anderen Gasgemische brauchen, sofern ihre Bestandteile große Unterschiede im spezifischen Gewichte aufweisen.

Weniger empfindlich als die eben beschriebenen Apparate sind jene Konstruktionen bei denen das Kohlendioxyd absorbiert wird, und die Volumenunterschiede vor und nach der Absorption registriert werden. Ihr Vorteil ist die bequeme Registrierung, ihr Nachteil, daß sie periodisch funktionieren, indem sie nur etwa alle 5 Minuten eine Analyse ausführen und registrieren, da zur vollständigen Absorption das Gas einige Zeit mit dem Absorptionsmittel in Berührung bleiben muß. Das Prinzip dieser Apparate besteht darin, daß ein bestimmtes Volumen des zu untersuchenden Gases abgesaugt, hierauf durch Natronkalk oder Kalilauge das Kohlendioxyd entfernt und das Volumen des Gases nach durchgeführter Absorption gemessen und registriert wird.

Der einfachste Apparat dieser Art ist der „Combustion Tester" von Craig, dessen Konstruktion darauf beruht, daß zwischen zwei synchron laufenden Gasuhren ein Natronkalkabsorptionsapparat eingeschaltet ist, und daß aus der Differenz der Umlaufszahlen der Zeiger direkt der Kohlendioxydgehalt abgelesen werden kann (Chem. Trade Journ. **18**, 445; 1896).

Der „Heizeffektmesser Ados" nach Patenten von Arndt (Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingen. **1902**, 320, s. a. DRP. 125 470 und 160 288, zu beziehen von Ados, G. m. b. H., Aachen) besteht aus dem Kraftwerk, das durch den Schornsteinzug oder eine Wasserstrahlpumpe betrieben wird, aus den Gaspumpen und dem Absorptionsapparate mit Registriervorrichtung (Fig. 106).

Die mit Glycerin gefüllte Niveauflasche *N*, welche durch das Kraftwerk gehoben wird, saugt beim Herabgehen seitlich das zu untersuchende Rauchgas an. Hat die Niveauflasche den niedersten Stand erreicht, dann ist die in der Fig. 106 angegebene Füllung des Gasbehälters durchgeführt. Wird nun die Niveauflasche gehoben, so drückt sie einen Teil des zu untersuchenden Gases durch *D* und *E* in die freie Atmosphäre hinaus, verschließt zunächst den Eintrittskanal für das zu untersuchende Gas und schließt, beim unteren Ende von *E* angekommen, im Gasbehälter genau 100 ccm Gas ab. Steigt das Glycerin nun noch weiter, so wird das zu untersuchende Gas in das Absorptionsgefäß *A* gedrückt, das mit Kalilauge gefüllt ist. Die durch das Eintreten des Gases verdrängte Kalilauge steigt nun in den mit Luft gefüllten Raum *B*, drängt das dort befindliche Luftquantum in die fast ausbalancierte Tauchglocke *K*. Hierdurch wird die Registriervorrichtung *GHJ* betätigt und der Stand der Trommel auf dem sich langsam bewegenden Papierstreifen aufgezeichnet. Je weniger Kohlendioxyd im Gase befindlich ist, um so mehr Luft wird durch die Kalilauge in die Trommel *B* verdrängt werden, und um so höher wird diese steigen. Ist, durch den höchsten Stand des Niveaugefäßes *N* bedingt, das Absperrglycerin bis zur Marke gestiegen dann tritt automatischer Hubwechsel ein. Die Niveauflasche *N* senkt

sich, die Sperrflüssigkeit geht zurück, die Kalilauge im Absorptionsgefäß *A*, die Tauchglocke *K* und die im Gasbehälter befindliche Flüssigkeit kehren auf ihren früheren Stand zurück. Der von Kohlendioxyd befreite Gasrest wird durch frisch angesaugte Rauchgase in die Atmosphäre gedrückt. Ist die Niveauflasche in ihre tiefste Lage

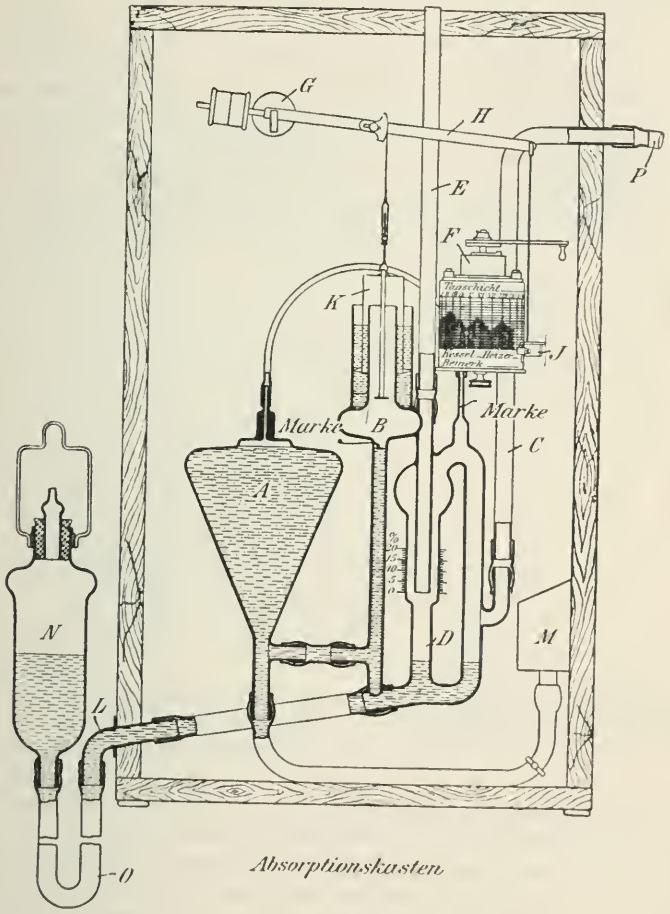


Fig. 106.

zurückgekehrt, dann beginnt eine neue Analyse. Wird der Absorptionsraum *A* mit Phosphorstangen statt mit Kalilauge gefüllt, dann kann man den Sauerstoffgehalt der Rauchgase bestimmen.

Durch die durch das DRP. 160 288 (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1231; 1905) durchgeführten Verbesserungen ist es möglich, das Gas stets unter Atmosphärendruck abzufangen, wobei das Eindringen von

atmosphärischer Luft vermieden wird, auch wenn die Gase mit Unterdruck durch den Apparat gesaugt werden.

Das Kraftwerk besteht aus einem Flüssigkeitsbehälter mit verschiebbarer Glocke, welche durch ein Gegengewicht fast ganz ausbalanciert ist. Unter die Glocke mündet ein Rohr, das an den Schornstein angeschlossen ist. Es ist mit einem Luftventil versehen, das durch die Glockenbewegung selbst umgesteuert wird, wodurch eine Auf- oder Abwärtsbewegung der Glocke veranlaßt wird. Durch eine Übertragung der Glockenbewegung mit Seil und Riemenscheibe werden die Gaspumpen betätigt. Es sind Glocken, welche in Glycerin tauchen und bei steigender Bewegung Gas ansaugen und bei sinkender Bewegung es nach dem Absorptionsapparate drücken.

Der Heizeffektmesser Monopol (bei Kurt Steinbock, Frankfurt a. M.-Sachsenhausen, beschrieben in Dosch, Brennstoffe, Feuerungen und Dampfkessel, S. 233) sowie der Ökonograph (hergestellt von der Allg. Feuerungstechnischen Gesellschaft, Berlin W. Wilhelmstraße) beruhen auf dem gleichen Prinzip wie der eben beschriebene Heizeffektmesser Ados.

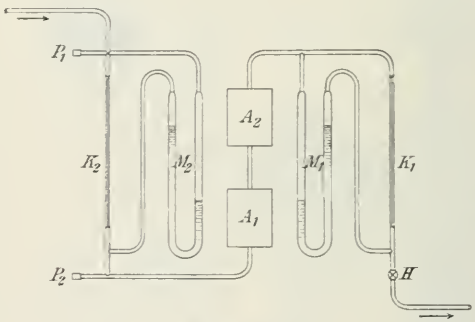


Fig. 107.

Der Apparat von Schlatter und Deutsch, Budapest, „Coometer" genannt (gefertigt von Michael Pal & Co., London SW, beschrieben von Samter, Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **3**, 73; 1908) ist ganz aus Metall gefertigt und führt vier Analysen in der Minute aus. Durch eine Pumpe wird das zu untersuchende Gas angesaugt, dann durch feine Öffnungen in die Absorptionsflüssigkeit eingedrückt, wodurch eine sehr rasche Absorption ermöglicht wird. Der nicht absorbierte Gasrest betätigt eine Anzeigevorrichtung, welche direkt Prozente Kohlendioxyd angibt. Der Apparat wird mit sichtbarer Registriervorrichtung versehen.

Eine weitere Klasse von rasch arbeitenden automatischen Apparaten für kontinuierliche Gasanalyse beruhen darauf, daß das zu untersuchende Gas in zwei Leitungen in den Apparat eingeführt, aus einem dieser Ströme der zu bestimmende Gasbestandteil durch Ab-

sorption entfernt und sein Prozentgehalt aus dem Druckunterschied der beiden Gasströme bestimmt wird.

Der Autolysator von Strache, Johoda und Genzken (Chem.-Ztg. **30**, 1128; 1906; Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 57; 1907; Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingen. **1908**, 1040, zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin) besteht in folgend beschriebenen Vorrichtungen:

Das Gas wird von einer Wasserstrahlpumpe durch ein Kapillarrohr K_1 (Fig. 107) gesogen, und mit Hilfe des Regulierhahnes H wird der mit dem Differentialmanometer gemessene Druckunterschied gleich gehalten. Dadurch bleibt die in der Minute durch K_1 hindurchgesogene Gasmenge gleich. Dieselbe Gasmenge wird aber auch noch durch ein zweites Kapillarrohr K_2 gesogen, und zwischen K_1 und K_2 werden die Absorptionsgefäße A_1 und A_2 eingeschaltet. Soll nun auf Kohlendioxyd geprüft werden, so werden die Absorptionsgefäße mit Natronkalk gefüllt. Ist kein Kohlendioxyd im Gas, so zeigt das bei K_2 angeschlossene Differentialmanometer M_2 genau den gleichen Ausschlag wie M_1; das ist dann der Nullpunkt der Teilung.

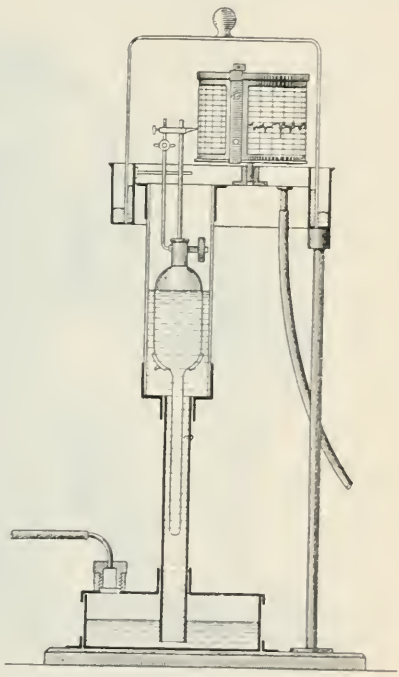


Fig. 108.

Ist Kohlendioxyd im Gas, so wird es in den Absorptionsgefäßen aufgefangen, und es muß durch K_2 um ebensoviel mehr Gas in der Minute durchstreichen, als Kohlendioxyd im Gase vorhanden ist. Der im Manometer M_2 auftretende Druckunterschied wird hierdurch größer, und der Prozentgehalt an Kohlendioxyd kann unmittelbar an einer entsprechend geteilten Skala abgelesen werden.

An Stelle des Regulierhahnes H ist ein selbsttätiger Druckunterschiedregler angebracht, und an die Anschlußstutzen P_1 und P_2 kann eine Vorrichtung (Fig. 108) angeschlossen werden, die den an K_2 auftretenden Druckunterschied und somit den Kohlendioxydgehalt des Gases selbsttätig aufzeichnet.

Die Zusammensetzung der ganzen Vorrichtung zeigt Fig. 109.

Das Gas, welches zur Untersuchung gelangt, muß frei von Staub und Feuchtigkeit sein und muß daher vor Eintritt in den Apparat filtriert und getrocknet werden.

Die Vorteile des Autolysators sind:

1. Schnelligkeit der Anzeige. Der Apparat zeigt die Zusammensetzung des Gases in 1 bis 1½ Minuten pünktlich an und erreicht damit die Schnelligkeit der Anzeige der hydrostatischen Methode.
2. Einfachheit des Apparates und der Bedienung.
3. Große Unempfindlichkeit gegen Stöße und Verschmutzung.
4. Sichtbarkeit des Schaubildes während des Betriebes und Möglichkeit der Fernablesung.

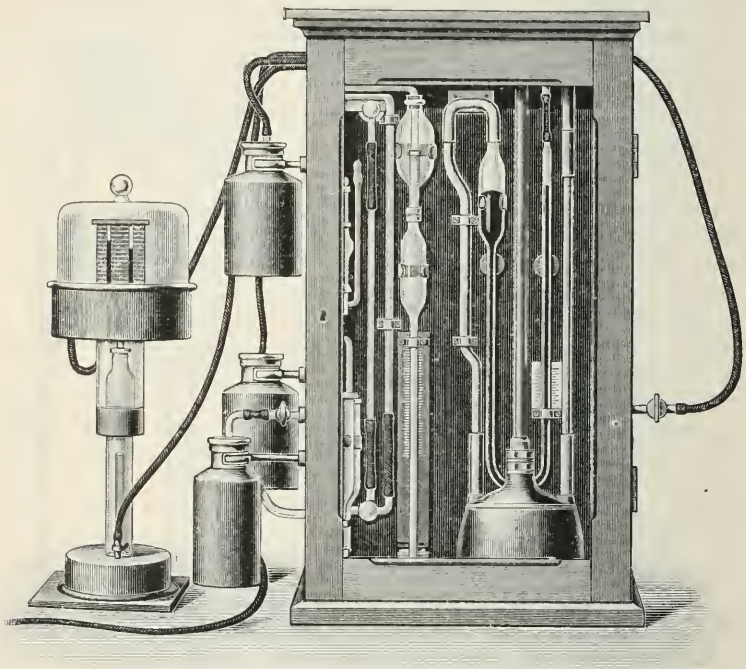


Fig. 109.

Der Apparat von Jones (U.S. Pat. 854696, beschrieben Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **3**, 124; 1908) beruht auf dem gleichen Prinzip wie der Autolysator, ist aber weniger zu empfehlen.

Zur schnellen Analyse der Industriegase wird auch das Brechungsvermögen herangezogen. Das Gasrefraktometer von Haber (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1418; 1906; Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 460; 1907; Journ. f. Gasbeleucht. **50**, 1068; 1907; der Apparat (DRP. 173 957) wird von der Firma Carl Zeiß in Jena gebaut) beruht auf der Verschiedenheit der Brechungsindizes verschiedener Gase. Das Versuchsgas strömt beim Gasrefraktometer unter gewöhnlichem Druck durch ein Prisma, dessen brechender Winkel 160° beträgt. Auf das

Prisma ist ein besonders konstruiertes Fernrohr gerichtet. Durch geeignete Konzentration und Reflexion der von einer Lichtquelle ausgehenden Strahlen läßt sich der Rand eines Bildes beobachten, der bei Änderungen des Brechungsvermögens der Gase im Prisma auf einer im Bildfelde angebrachten Skala hin und her wandert. Um die Kantenverschiebungen bequem meßbar zu machen, bedient man sich eines Mikroskopes. Durch Einführung einer Projektionslampe oder photographischen Kamera an Stelle des Mikroskopes läßt sich Fernablesung oder photographische Aufzeichnung ermöglichen.

Bei der Analyse von Rauchgasen wird der vom Kohlendioxydgehalt abhängige Brechungsexponent mit dem von Luft gleicher Temperatur und Druck verglichen. Es sind noch 0,2 Volumprozente Kohlendioxyd in Luft meßbar. Als weitere Anwendungen des Instrumentes erwähnt Haber die Bestimmung des Carburierungsgehaltes von Leuchtgas, die Reinheitsbestimmung des elektrolytischen Wasserstoffs, die Untersuchung von Schwefelwasserstoff-Luftmischungen des Chance-Prozesses und von Schwefligsäure-Kohlendioxydgemengen bei Oxydationen organischer Stoffe mit Schwefelsäure.

Durch Untersuchung der Absorptionsspektren ist ebenfalls die Ermittlung von Gasbestandteilen eines Gasgemenges möglich (s. hierzu Warburg und Leithäuser, Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1173; **1908**, I, 922; Ann. d. Physik **28**, 313; 1909 und Robertson und Napper, Journ. Chem. Soc. **91**, 761; 1907), indes ist diese Methode noch nicht für die technische Gasanalyse herangezogen worden, ist aber nach Warburg und Leithäuser besonders für die Unterscheidung der bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf Sauerstoff-Stickstoffgemische entstehenden Stickstoff-Sauerstoffverbindungen geeignet.

Auf der hohen Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs ist ein Apparat von Holm und Kutzbach (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 130; 1905) gegründet. Er dient hauptsächlich zur fortlaufenden Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in Wasser-, Leucht- oder Generatorgas.

Bestimmung des Brennwerts der Heizgase.

Den Brennwert der Heizgase kann man berechnen aus dem Brennwert seiner analytisch gefundenen Bestandteile (s. hierzu Fischer, Taschenbuch für den Feuerungstechniker, 6. Aufl., S. 4). Die Tabelle (S. 280) ist nach F. Fischer für den praktischen Gebrauch geeignet.

Ist nicht aus anderen Gründen eine Analyse wünschenswert, so ist es viel einfacher und besser, den Brennwert direkt mittels eines Gaskalorimeters zu bestimmen.

Das Gaskalorimeter von H. Junkers (DRP. Nr. 71731, Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. **44**, 684; 1901, s. a. Bd. III „Gasfabrikation") besteht im wesentlichen aus einem stehenden Röhrenkessel. Die von einem großen Bunsenbrenner in dem weiten Rohre *a* (Fig. 110)

	Mol.-Gewicht	Wasser von 0° als Verbrennungsprodukt		Wasserdampf von 20° als Verbrennungsprodukt	
		1 Kg-Mol.	1 cbm	1 Kg-Mol.	1 cbm
		cal	cal	cal	cal
Benzol C_6H_6	78	787 000	35 450	754 600	33 990
Propylen C_3H_6	42	500 000	22 523	467 600	21 063
Äthylen C_2H_4	28	341 200	15 369	319 600	14 396
Methan CH_4	16	213 500	9 617	191 900	8 644
Wasserstoff H_2	2	69 000	3 108	58 200	2 622
Kohlenoxyd	28	68 200	3 072	68 200	3 072

gelieferten Verbrennungsprodukte entweichen nach unten durch die Heizrohre *b* in den ringförmigen Sammelraum *c* und durch den Stutzen *d* nach außen. Das von der Wasserleitung dem Rohre *e* zugeführte Kühlwasser durchströmt ein Sieb *f* und sinkt durch das senkrechte Rohr *g* in das Kalorimeter. Durch genügende Wasserzuführung bildet sich in dem Gefäß *h* ein Überfall mit konstantem Wasserspiegel. Hahn *i* dient zur Regelung der Wassermenge und Thermometer *k* zur Bestimmung der Temperatur des zufließenden Wassers, ehe dasselbe durch den ringförmigen Kanal *l* und eine große Anzahl kleiner Löcher in den untersten Teil des Kalorimeters gelangt. Das erwärmte Wasser fließt oben durch Überfall *z* ab, nachdem es durch kreuzförmig gestellte Durchflußschlitze *m* gemischt und seine Temperatur durch das dort befindliche Thermometer bestimmt worden ist.

Aufstellung des Kalorimeters. Man stelle das Kalorimeter so auf, daß man die beiden Thermometer (bei *m* und *k*) für das zu- und abfließende Wasser gut beobachten kann. Der Stutzen *d* für die Abgase des Kalorimeters ist gegen Zugluft zu schützen. Den Gasmesser stelle man so auf, daß man den Zeiger beobachten kann, während man das aus dem Kalorimeter abfließende Wasser bei *o* behufs Messung in einem kleinen zylindrischen Meßgefäß auffängt. Den mittleren Anschlußstutzen *e* verbindet man durch Gummischlauch mit der Wasserleitung. Den Überlaufstutzen versehe man mit einem Abfluß, jedoch so, daß das ablaufende Wasser sichtbar ist (z. B. durch Einschalten eines kurzen Glasröhrchens in die Schlauchleitung), damit man sich überzeugen kann, daß der Überlauf während der Messung funktioniert. Den Ablaufstutzen *z* für das aus dem Kalorimeter tretende Wasser verbinde man mit einem Schlauch in der Weise, daß man das ausfließende Wasser bequem und ohne Spritzwasser in ein bereit gehaltenes Gefäß einleiten kann.

Nach Einsetzen der Thermometer von 0—50° mittels der beigegebenen Gummistopfen öffne man Regulierhahn *i* und lasse das Kalorimeter mit Wasser vollaufen, bis der Abfluß durch *z* erfolgt.

Hierbei soll bei Dichtigkeit des Apparats kein Wasser aus *o* austreten.

Ingangsetzung des Kalorimeters. Für Gase von hoher Heizkraft (Leuchtgas) empfiehlt sich die Anwendung eines Bunsenbrenners, für heizarme Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd) wechselt man die kleine Düse des Brenners gegen die beigegebene größere aus. Bezüglich Größe der Flamme diene als Anhalt, daß das Kalorimeter eine Wärmemenge bis etwa 2000 Kalorien stündlich aufnehmen kann, im Mittel etwa 1000—1200 Kalorien. Je kleiner der Heizwert, umso größer nehme man den Konsum, z. B. stündlich:

bei Leuchtgas..... 100— 300 l,
- Wasserstoffgas. 200— 600 -
- Dowsongas.... 400—1000 -

Bevor man zur Messung übergeht, prüfe man die Dichtigkeit der ganzen Gaszuleitung, indem man den Hahn am Brenner absperrt und beobachtet, ob der Zeiger am Gasmesser stillsteht. Man öffne nun den Wasserzufluß und achte darauf, daß Wasser am Überlaufe bei *c* austritt. Vor dem Öffnen des Gashahnes nehme man den Brenner heraus und entzünde ihn außerhalb, führe ihn aber erst dann ein, wenn das Kalorimeter ganz gefüllt, also Wasser am Abfluß *c* erscheint. Der Brenner soll soweit in die Verbrennungskammer eingeschoben werden, daß das obere Ende des Brennerrohres 15 cm in das Kalorimeter hineinragt.

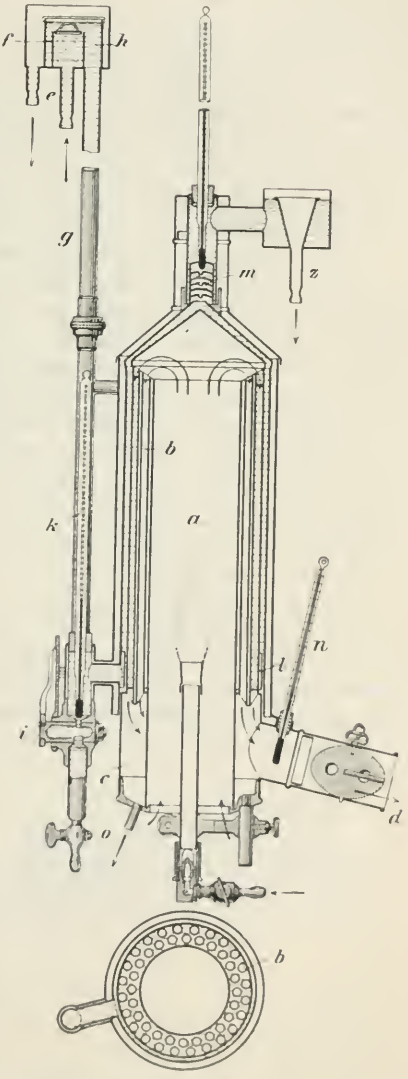


Fig. 110.

Mit der am Abflußstutzen der Gase angebrachten Drosselklappe *d* kann der Luftüberschuß bei der Verbrennung reguliert werden. Eine

besondere Einstellung des Luftüberschusses ist gewöhnlich nicht erforderlich; man öffne die Klappe zur Hälfte oder ganz.

Regulierung des Wasserdurchflusses. Nach Einführung des Brenners steigt die Temperatur des Abflußwassers, bis in einigen Minuten Beharrungszustand eintritt und das Thermometer auf einem Punkte stehen bleibt. Der Hahn *i* bezweckt, die Menge des durchfließenden Wassers und dadurch die Temperaturdifferenz (für gewöhnliche Fälle empfiehlt sich eine solche von 10—20° C.) zwischen dem Zu- und Abflußwasser zu verändern. Man achte besonders darauf, daß die Temperatur nicht so hoch steigt, daß der Quecksilberfaden oben anstößt und die Röhre des Thermometers sprengt. Vor dem Anzünden des Brenners lasse man das Wasser einige Augenblicke durch den Hahn unterhalb *i* ausströmen, um etwa vorhandene Luftblasen zu entfernen.

Ablesung. Wenn der Zeiger der Gasuhr durch Null oder eine ganze Zahl geht, leite man durch schnelles Seitwärtsbewegen des Schlauches das Ablaufwasser aus *z* in ein größeres zylindrisches Meßgefäß solange, bis der Zeiger einen ganzen Umlauf gemacht oder eine beliebige Zahl von ganzen Litern zurückgelegt hat. Während dieser Zeit lese man in regelmäßigen Zeiträumen die Wassertemperatur am Abflußthermometer ab behufs Feststellung der mittleren Temperatur bei vorkommenden kleineren Schwankungen derselben. In dem Momente des Passierens des betreffenden Teilstriches zieht man den Schlauch schnell aus dem Gefäß zurück und liest dann die Kubikzentimeter des aufgefangenen Wassers an dem kalibrierten Meßgefäße ab.

Der Heizwert des Gases ist nun $H = \frac{W\,T}{G}$, wobei H der Heizwert pro Liter in Kalorien, W die Wassermenge des aufgefangenen Wassers in kg (bzw. in Litern), G die verbrannte Gasmenge in Litern, T die Temperaturdifferenz zwischen Ab- und Zuflußwasser ist.

Heizwert eines Kubikmeters = 1000 H.

Beispiel:

Gasverbrauch	3.000 Liter.
Aufgefangene Wassermenge . . .	0.900 -
Temperatur des zufließenden Wassers	8.77° C.
Temperatur des abfließenden Wassers während des Versuchs:	
	26.75° C.
	26.70° C.
	26.82° C.
	26.80° C.
	26.75° C.
	26.80° C.
im Mittel	26.77° C.

Es ist also W = 0.900.
T = 26.77 — 8.77 = 18.00° C.
G = 3.

Der Heizwert eines Liters Gas ist demnach $H = \frac{0.900 \times 18}{3}$ = 5.400 Kalorien und der Heizwert eines cbm dieses Gases = 5400 Kalorien.

In dem so gefundenen sog. „oberen" Heizwerte ist diejenige Wärmemenge mitgemessen, welche bei der Kondensation des in den Verbrennungsgasen enthaltenen Wasserdampfs entsteht. Um dieselbe festzustellen, fängt man das durch *o* abfließende Kondensationswasser in einem kleinen Meßgefäß auf, multipliziert die Anzahl der von 10 Litern verbrannten Gases aufgefangenen Kubikzentimeter Kondenswasser mit 60 und zieht die so erhaltene Zahl von dem mit dem Kalorimeter gefundenen Heizwert eines Kubikmeters Gas ab. Der so erhaltene „untere" oder „praktische" Heizwert kommt überall da in Frage, wo die Heizgase mit Temperaturen von über 65° abgehen (z. B. bei Gasmotoren usw.). Für Leuchtgas ist der untere Heizwert ca. 10 Proz. geringer als der obere. Über eine Korrektionstafel von Pfeiffer s. Bd. III Abschnitt „Gasfabrikation". Junkers gibt seinen Kalorimetern auch eine Rechentafel zur Bestimmung des Heizwertes bei.

Eine ausführliche Studie über das Junkerssche Kalorimeter ist von Immenkötter in seiner Schrift „Über Heizwertbestimmungen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe" bei Oldenbourg, München, geliefert worden, von der ein Auszug im Journ. f. Gasbeleucht. **48**, 736; 1905 erschienen ist.

Junkers hat sein Gaskalorimeter zu einem automatischen und selbsttätig registrierenden Apparate ausgebaut (Journ. f. Gasbeleucht. **50**, 520; 1907; s. a. DRP. 174 753 und 190 827). Er erreicht dies, indem er das Verhältnis der Gas- zur Wassermenge konstant macht, so daß die Temperaturdifferenz direkt ein Maß für den Heizwert bildet, indem sie proportional zu demselben ist. Die Temperaturdifferenz zwischen zu- und abfließendem Wasser wird durch ein Thermoelement gemessen und die Anzeigen des zur Spannungsmessung dienenden Voltmeters werden fortlaufend auf einen Registrierstreifen aufgezeichnet. Ein registrierendes Gaskalorimeter wird auch von Fahrenheim (Journ. f. Gasbeleucht. **50**, 1019; 1907) beschrieben.

Durch Anwendung geeigneter Brenner, z. B. der schwedischen Primusbrenner, ist es möglich, auch den Heizwert flüssiger Brennstoffe im Junkersschen Kalorimeter zu ermitteln (Immenkötter, Journ. f. Gasbeleucht. **48**, 736, 761; 1905; Glinzer, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1422; 1906).

Das Gaskalorimeter von Boys (Proceed. Royal Soc. **77**, 122; 1906; Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 531; 1906; ausgeführt von J. J. Griffin and Sons, Kingsway, London) zeigt gegenüber dem Junkersschen Kalorimeter den Vorteil, daß die Thermometer für ein- und austretendes Wasser sich auf gleicher Höhe befinden, daß der Apparat in wenigen Minuten auseinandergenommen werden kann, und daß der Wasserinhalt von ca. 1700 ccm auf ca. 300 ccm vermindert ist.

Das Kalorimeter (Fig. 111) besteht im wesentlichen aus einem stehenden Röhrenkessel von poliertem Messingblech. Das Kühlwasser tritt bei *T* ein, ein Thermometer *O* mißt seine Temperatur. Es durchströmt die mit Heizrippen versehene Kupferschlange *MN*, wird im Kammersystem *K* gemischt und tritt bei *P*, nachdem seine Temperatur gemessen wurde, aus. Die vom Brenner *B* gelieferten heißen Verbrennungsprodukte werden an den Kühlschlangen vorbei auf- und abgeleitet. Die zylindrische Scheidewand *E* besteht aus Kupferblech, die mit *Q* bezeichnete aus dünnem Messingblech mit einer Einlage von Korkmehl. Das Kondenswasser fließt bei *F* ab.

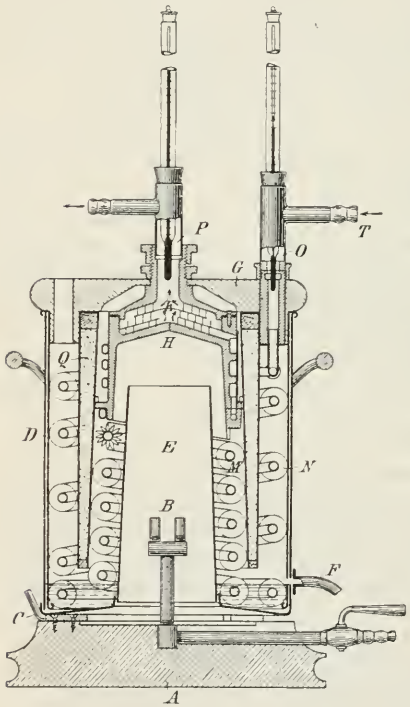


Fig. 111.

Auf das Gaskalorimeter von Simmance-Abady (Gas Analysts Manual, London **1902**, S. 141, ref. Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 531; 1906) kann hier nur verwiesen werden.

Ein einfaches und billiges Gaskalorimeter ist das Kalorimeter von Gräfe (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **1**, 320, 723; 1906; beschrieben von Pleyer, Journ. f. Gasbeleucht. **50**, 831; 1907; geliefert von den Vereinigten Fabriken f. Laboratoriumsbedarf, Berlin). Es besteht aus einem vernickelten Messingblechzylinder, in dessen Innerem sich Drahtnetze befinden, an welche die Verbrennungsgase stoßen und ihre Wärme abgeben. Da ein Teil mit höherer Temperatur entweicht, so muß jeder Apparat mit dem Junkersschen Kalorimeter geeicht werden. Das zu untersuchende Gas, von dem, wenn es heizkräftig ist, 2 Liter, wenn es heizarm ist, mehr verbrannt werden, wird von einer Meßflasche mit konstantem Überlauf in den Brenner mit geschlossener Düse mit einer Flammenhöhe von 2—3 cm verbrannt. Der Heizwert ergibt sich aus der Beziehung:

$$= \frac{\text{Temperaturerhöhung}}{\text{Liter verbranntes Gas} \times 0.796}.$$

Besonders für Einzelanalysen ist der Apparat von F. Fischer (Fischers Jahresber. **32**, 50; 1901) anwendbar; da zu einer Be-

stimmung nur wenig Gas erforderlich ist, so können auch außerhalb genommene Proben (S. 236) damit untersucht werden. Einen recht zweckmässigen Aufbewahrungsgasometer zeigt Fig. 113.

In dem Holzgefäße *B* (Fig. 112) hängt das aus vernickeltem Kupfer hergestellte Wassergefäß *A*. Der ebenfalls vernickelte Behälter *C* wird wasserdicht in den Ansatz *v* des Wassergefäßes *A* eingesetzt. In die drei linsenförmigen Erweiterungen sind am Rande ausgezackte Bleche *n* eingesetzt, damit die Verbrennungsprodukte die Metallflächen möglichst berühren und die Wärme an das Wasser vollständig abgeben, bevor sie durch *b* entweichen. Die eine Hälfte des zweiteiligen Deckels *D* trägt den Ansatz *t* für das Thermometer und zwei Ansätze *c* für den Rührer *R*. Das Ganze ruht auf den drei Füßen *F*. Der von dem Arm *m* und der Hülse *f* getragene Brenner *E* kann durch Anschlag *a* und einen Stift unter *f* leicht und sehr rasch in die gezeichnete Stellung gebracht werden. Damit die Flamme nicht zurückschlägt, ist in die Brennermündung ein nach unten kegelförmiges Nickeldrahtnetz eingesetzt; selbst sehr kleine Flammen brennen dann ruhig. Außerdem kann man noch ein nach oben gewölbtes Drahtnetz (hier besser Platin) aufsetzen. Durch den schrägen Ansatz *s* wird die Luft zur Flamme geführt und gleichzeitig das gebildete Wasser zurückgehalten.

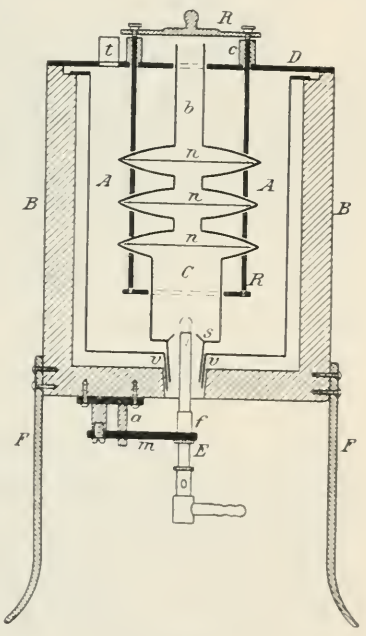


Fig. 112.

Bei Ausführung einer Analyse setzt man Einsatz *C* ein (Ansatz bei *v* wird etwas gefettet), gießt in Gefäß *A* die erforderliche Menge Wasser, legt Deckel *D* auf, setzt das Thermometer *t* ein und bewegt den Rührer, bis die Temperatur konstant ist. Inzwischen hat man den Brenner so weit als erforderlich nach unten gezogen und nach außen geschlagen, dann durch Schlauch mit der Experimentiergasuhr verbunden, durch welche das zu untersuchende Gas schon einige Zeit geleitet war, um das Sperrwasser damit zu sättigen. Nun wird das aus *E* strömende Gas entzündet und die Flamme so eingestellt, daß, wie durch einen Vorversuch festgestellt wurde, vollständige Verbrennung erfolgt (etwa 5 Proz. überschüssiger Sauerstoff nach Apparat Fig. 91, S. 253). Bei Mischgas und Generatorgas schließt man die untere Luftzuführung am Brenner, bei schlechtbrennenden Gasen (Hochofengas) empfiehlt sich die Zufuhr von Sauerstoff (etwa $^1/_5$ des Gases) durch ein

zentrales Rohr. — Man liest den Stand der Gasuhr ab, schiebt gleichzeitig mit der rechten Hand Brenner E unter das Kalorimeter, bis m den Anschlag a trifft, und Brenner E in die gezeichnete Stellung, was — ohne hinzusehen — in kaum 1 Sekunde erfolgt. Ist die gewünschte Menge Gas verbrannt (etwa 1 Liter Leuchtgas, 1,5 bis 2 Liter Wassergas oder 3 Liter Mischgas oder Generatorgas), so drückt man den Schlauch unmittelbar vor dem Brenner zu, notiert den Stand des Gasmessers und bewegt den Rührer, bis das Thermometer festen Stand zeigt (etwa 2 Minuten lang). Temperaturzunahme mal Wasserwert des Kalorimeters gibt den rohen Brennwert des verbrannten Gases. Für die Betriebsaufsicht genügt diese in wenigen Minuten ausführbare Bestimmung, da es sich hier ja nur um die Schwankungen des Brennwertes handelt.

Fig. 113.

Für die Bestimmung des wirklichen Brennwertes ist zunächst das an der Gasuhr abgelesene Volum auf Normaldruck und 0° zu reduzieren nach der bekannten Formel

$$V = \frac{v \,.\, (B - f)}{760 \,.\, [1 + 0{,}00366 \,.\, t)]},$$

da das Gas in der Gasuhr völlig mit Wasserdampf gesättigt ist.

1000 ccm Gas bei 20° und 747 mm gemessen entsprechen also z. B.:

$$\frac{1000 \,.\, (747 - 17)}{760 \,.\, (1 + 0{,}0732)} = 896 \text{ ccm}.$$

Durch Nichtberücksichtigung dieser Korrektur kommen also leicht Fehler von 10 Proz. vor.

Der größte Teil des bei der Verbrennung gebildeten Wassers sammelt sich in C. Zur Bestimmung desselben wird das Kühlwasser in A ausgegossen, C (dessen Gewicht bekannt ist) außen abgetrocknet (ohne daß Wasser ausfließt) und gewogen. Für je 10 mg Wasser sind 6 cal abzuziehen, wenn — wie üblich — der Brennwert auf Wasserdampf von 20° bezogen wird, C wird dann mit destilliertem Wasser ausgespült (zur Entfernung von SO_2 und H_2SO_4) und für den nächsten Versuch getrocknet.

Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 713; 1901) sowie Stonker und Rothenbach (Journ. f. Gasbeleucht. **51**, 121; 1908) beschreiben Kalorimeter zur Bestimmung des Heizwertes von kleinen Gasmengen.

Das Rauppsche Gaskalorimeter (s. Lux, Journ. f. Gasbeleucht. **49**, 475; 1906) beruht darauf, daß die Wärmeleitung um so rascher erfolgt, je höher der Temperaturunterschied ist. Es besteht im wesentlichen aus einem Kupferzylinder, dessen unterer Teil massiv ist, während in den oberen ein in 0,1° geteiltes Thermometer eingesenkt werden kann. Unter den Kupferkörper wird in einem genau gemessenen Zeitpunkte

die Gasflamme, deren Höhe vorher festgestellt ist, gebracht und mittels einer Uhr die Zeit festgestellt, die notwendig ist, um die am Thermometer abgelesene Temperatur um 10° zu steigern.

Die Wärmeverluste durch die Rauchgase ergeben sich durch folgende Erwägung. Ergeben die während eines Versuches gemachten Gasanalysen im Durchschnitt k Proz. Kohlendioxyd, o Proz. Sauerstoff und n Proz. Stickstoff, so ist das Verhältnis der gebrauchten Luftmenge zu der theoretisch erforderlichen, der sog. „Überschußkoeffizient", wenn die Verbrennungsluft x Proz. Sauerstoff und z Proz. Stickstoff enthält:

$$v = \frac{x}{x - (z\,o : n)} \text{ oder } \frac{n}{n - (z\,o : x)} \text{ bzw. } \frac{21}{21 - (79\,o : n)}$$

bei 21 Proz. Sauerstoff; 1 kg der Kohle mit c Proz. Kohlenstoff [1]) gibt $= 1{,}854\,c : 100 = K$ cbm Kohlendioxyd (von 0° und 760 mm), $Ko : k = O$ cbm Sauerstoff und $K\,n : k = N$ cbm Stickstoff. Die Menge W des in den Rauchgasen enthaltenen Wasserdampfes wird berechnet aus dem Wassergehalt der Kohle (0,01 w), dem durch Verbrennung des Wasserstoffes gebildeten (0,09 h) und dem in der Verbrennungsluft enthaltenen (v L f). Die Gesamtmenge der Verbrennungsgase von 1 k Kohle ist somit:

$$K + \frac{K\,(o + n)}{k} + \frac{2\,s}{286{,}4} + \frac{W}{0{,}805} \text{ cbm v. } 0^0 \text{ und } 760 \text{ mm.}$$

Der Wärmeverlust durch die höhere Temperatur der Rauchgase ergibt sich durch Multiplikation der einzelnen Gasmengen mit der spez. Wärme und dem Temperaturüberschuß der Gase über die Verbrennungsluft. Der Verlust durch unvollkommene Verbrennung ergibt sich aus dem Brennwert der unverbrannten Kohle in den Herdrückständen und dem der etwaigen brennbaren Bestandteile (Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, Ruß) der Rauchgase [2]).

Für praktische Zwecke kann die abgekürzte Formel von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **2**, 241; 1889) empfohlen werden. Danach ist der Wärmeverlust in Rauchgasen für je 1 kg Kohlenstoff ausgedrückt in Wärmeeinheiten:

$$\text{W.V.} = 1{,}854\,(t' - t)\,c + 1{,}854\,(t' - t) \times \frac{100 - n}{n}\,c'$$

wenn $t' =$ die Temperatur der Rauchgase, $t =$ die der Luft, $c =$ spez. Wärme von 1 cbm Kohlendioxyd, $c' =$ spez. Wärme von 1 cbm Stickstoff

[1]) Nach Abzug des etwaigen Gehaltes der Asche und Schlacken an unverbranntem Kohlenstoff.

[2]) Ausführlich in Fischer, Taschenbuch für Feuerungstechniker, 6. Aufl., S. 139.

und n = Vol.-Proz. Kohlendioxyd. Da der Brennwert von 1 kg Kohlenstoff = 8100 cal, so gibt der Bruch

$$\frac{100\ \text{W.V.}}{8100}$$

die Prozente des Wärmeverlustes durch die Rauchgase an.

Bei Heizgasen, welche in offenen Flammen brennen, ist zuweilen eine Bestimmung des Gesamtschwefels erforderlich. Apparat nach F. Fischer Fig. 114 (in $^1/_{10}$ nat. Gr.). Das durch eine Experimentiergasuhr gemessene Gas brennt aus einem kleinen Bunsenbrenner *B* in dem erweiterten Vorstoße *C*. Derselbe ist bei *v* durch einen Asbestring oder Kork mit dem Kühler *K* verbunden. Der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf verflüssigt sich in den kugelförmigen Erweiterungen *n*, löst die gebildete Schwefligsäure und Schwefelsäure und tropft in die weithalsige Flasche *F*. Das Kühlwasser tritt in bekannter Weise bei *a* ein und fließt aus dem mit Schlauch verbundenen Rohr *w* wieder ab. Der Gasstrom wird so geregelt, daß eine bei *o* genommene Gasprobe noch 4 bis 6 Proz. freien Sauerstoff enthält. Ist dieses einmal festgestellt, so ist eine weitere Aufsicht nicht erforderlich. Die kleine Vorrichtung wird durch einen beliebigen Retortenhalter o. dgl. getragen. Bei guter Kühlung erhält man durch Verbrennen von 50 Liter Gas etwa 50 ccm einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure und Schwefligsäure, welche direkt oder nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit $^1/_{10}$ Normalalkali bestimmt werden. Zur Erleichterung einer vollständigen Kondensation der Schwefligsäure kann man neben den Brenner *B* ein Reagensrohr mit Ammoniak stellen und die Schwefelsäure dann gewichtsanalytisch bestimmen.

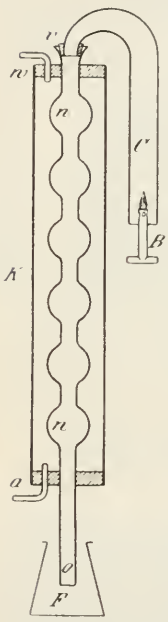


Fig. 114.

Untersuchung der festen Brennstoffe.

Von

Prof. Dr. **Ferd. Fischer** in Göttingen und Prof. Dr. **G. Lunge** in Zürich.

Als Brennstoffe im engeren Sinne bezeichnet man: Holz, Torf, Braunkohlen, Steinkohlen und deren Entgasungsrückstände: Holzkohle, Grude, Koks.

Untersuchungen von Holz als Brennstoff werden selten ausgeführt oder beschränken sich nur auf Wasserbestimmung; der Wassergehalt des frisch gefällten Holzes schwankt zwischen 15 und 45 Proz.; weitere Untersuchungen haben für die Feuerungstechnik keine Bedeutung, da die Zusammensetzung des trockenen Holzes sehr wenig schwankt. Der Brennwert des trockenen Holzes beträgt etwa 4500 W.-E. (Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 575;1893; **12**, 334; 1899). Dagegen zeigt Torf ganz bedeutende Unterschiede nicht allein im Wassergehalt, sondern auch im Aschengehalt sowie in der chemischen Zusammensetzung der eigentlichen Torfsubstanz (Fischers Jahresber. **30**, 6; 1899; Stahl und Eisen **21**, 749; 1901), somit auch im Brennwert. Da aber Torf nur in wenigen Industriebetrieben als Brennstoff verwendet wird, so kommen Untersuchungen desselben selten vor, werden dann aber so ausgeführt, wie bei den Kohlen angegeben ist.

Mineralkohlen. Fossile Kohlen, welche geologisch jünger sind als die Kreideformation, bezeichnet man als Braunkohlen, ältere als Steinkohlen (vgl. Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 456). Erstere werden nach E. Donath (Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **1903**, 310; Chem.-Ztg. **29**, 1023; 1905; **32**, 1271; 1908) von verdünnter Salpetersäure stark angegriffen, Steinkohlen nicht.

Bei Untersuchung der Kohlen ist zunächst die zweckentsprechende Probenahme erforderlich, da eine falsche Probe von vornherein die ganze Analyse wertlos macht.

Bei der Probenahme ist zu berücksichtigen, daß die Zusammensetzung der Kohlen einiger Gruben bedeutend schwankt, anderer aber nur wenig. So fand F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 605; 1894) in einem etwa 5 kg schweren Stück Deisterkohle an verschiedenen Stellen 4 bis 31 Proz. Asche. Dagegen in 24 Proben der Zeche „Unser Fritz" nur 1,1 bis 7,8 Proz. Asche. Bedeutende Schwankungen in der Zu-

sammensetzung sächsischer Steinkohlen fand Stein (Untersuchung der Steinkohlen Sachsens 1857; Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 503). Es ist ferner zu beachten, daß bei Förderkohlen der Grus oft einen anderen Aschengehalt hat als die Stücke, so daß bei der Probenahme von beiden entsprechende Mengen genommen werden müssen.

Handelt es sich z. B. bei einem Heizversuche darum, von der innerhalb 10—12 Stunden verwendeten Kohle eine Durchschnittsprobe zu erhalten, so wird von jeder (bzw. jeder zweiten) Ladung (Karre u. dgl.) der zugeführten Kohle eine Schaufel voll in eine mit einem Deckel versehene Kiste geworfen; die Kohlen werden dann zerschlagen, gemischt, auf einer ebenen Fläche quadratisch ausgebreitet und durch beide Diagonalen in 4 Teile geteilt. Zwei einander gegenüber liegende Teile werden fortgenommen, die beiden anderen wieder zerkleinert und gemischt, und wird in dieser Weise fortgefahren, bis eine Probemenge von etwa 2 kg übrig bleibt, welche in eine gut zu schließende Flasche gefüllt werden. Für genaue Untersuchungen empfiehlt es sich, auch von der zurückgelegten Hälfte in gleicher Weise eine Durchschnittsprobe zu nehmen und diese getrennt zu untersuchen (s. hierzu auch Berthold, Probenahme und Untersuchung von Koks, Kohle und Briketts).

Da während dieser Probenahme bei feuchten bzw. wasserreichen Brennstoffen bereits ein Wasserverlust anzunehmen ist, so werden von Zeit zu Zeit kleinere Durchschnittsproben von etwa 50 g in gewogene Probegläschen mit Glasstopfen gefüllt, um zur Wasserbestimmung zu dienen. Da manche Kohlen innerhalb weniger Tage nennenswerte Mengen Sauerstoff aufnehmen, so soll auch die große Probe in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Bezüglich der Untersuchung der ins Laboratorium gelieferten Proben ist zu bemerken, daß dieselben zunächst gröblich gepulvert, dann gut gemischt werden. Hiervon werden etwa 200 g völlig feingepulvert, wobei keinesfalls der schwerer zu zerkleinernde Rest beseitigt werden darf.

Die Wasserbestimmung darf nicht in offenen Schalen geschehen (Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 465, 766; 1899; Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 108). Für technische Zwecke erwärmt man daher 5—10 g des zu untersuchenden Brennstoffes zwischen zwei Uhrgläsern oder in einem Tiegel mit Deckel 2 Stunden lang auf 105—110° im Luftbade, läßt im Exsikkator erkalten und wiegt. In den erwähnten 50 g-Proben wird das Wasser durch Wägen der gefüllten Stöpselgläser vor und nach dem Trocknen bestimmt. Für genaue Wasserbestimmungen wird die Probe entsprechend erwärmt und trockner Wasserstoff übergeleitet; das entweichende Wasser wird im Chlorcalciumrohr gewogen.

Zur Aschenbestimmung in Kohlen erhitzt man je nach dem zu erwartenden Aschengehalt 2—5 g der feingepulverten Probe in einer Platinschale erst gelinde, allmählich stärker, um rasche Gas-

entwicklung und Verstäuben von Aschenteilen zu verhüten, schließlich auf mäßige Rotglut, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Platindraht, bis völlige Veraschung erfolgt ist. Besonders bei backender Steinkohle ist langsames Erhitzen über anfangs kleiner Flamme (zweckmäßig nach etwa zweistündiger Erhitzung auf 120—150° in unbedeckter Schale im Trockenschrank) zu empfehlen, um das Sintern der Kohle zu verhüten. Torf braucht nur gröblich zerkleinert zu werden.

Manche Koksproben und der Rostdurchfall von Feuerungen veraschen schwierig, wenn sie nicht sehr fein gepulvert sind und während des Veraschens öfter umgerührt werden. Starkes Glühen ist zu vermeiden, um Verluste an Alkali zu verhüten.

Will man die Veraschung im Tiegel ausführen, so ist die Vorrichtung von Lunge sehr zu empfehlen. In eine Asbestscheibe wird ein rundes Loch

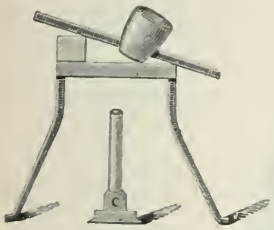


Fig. 115.

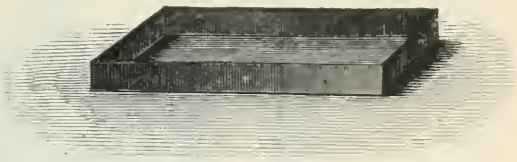


Fig. 116.

geschnitten und der Tiegel so eingesetzt, wie Fig. 115 zeigt: die Flamme trifft dann nur den unteren Teil des Tiegels, während die atmosphärische Luft ungehindert zu dem Tiegelinhalt gelangen kann.

Sind häufiger Aschenbestimmungen auszuführen, so kann man auch flache viereckige Platinschalen (Fig. 116) und nur 1—2 g der Probe verwenden, welche in einem Muffelofen (Fig. 117) bei steigender Temperatur erhitzt werden. Man kann so mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausführen.

Ist die Asche gewogen, so kann man sie weiter prüfen: alkalisch reagierende bzw. mit Salzsäure aufbrausende Asche greift feuerfeste quarzitische (saure) Steine an; ferner auf Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schmelzbarkeit u. dgl. Die Asche vom Anthrazit von Llaesacocha, Peru, enthält 45 bis 71 Proz. Vanadin (Metallurgie **1908**, 584).

Koksausbeute. Nach Muck (vgl. Fischer, Technologie d. Brennstoffe, Bd. 1, S. 111) erhitzt man 1 g der feingepulverten Kohle in einem nicht zu kleinen, mindestens 3 cm hohen, vorher gewogenen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsenbrenners so lange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen, läßt erkalten und wägt. Das Verfahren gibt nur bei gleichen Tiegeln vergleichbare Zahlen.

Constam (s. Chem.-Ztg. **33**, 582; 1909) empfiehlt die Vorschriften des American Committee on Coal Analysis: 1 g der frischen, ungetrockneten, gepulverten Kohle wird in einem 20—30 g wiegenden, mit gut schließendem Deckel versehenen Platintiegel in der reichlich 20 cm hohen Flamme eines Bunsenbrenners 7 Minuten erhitzt. Der Tiegel ruht auf einem Platindreieck, sein Boden befindet sich 6—8 cm über der Brennermündung. Von der Oberseite des Tiegeldeckels soll ein allfällig vorhandener Beschlag abbrennen, während die Innenseite mit Kohlenstoff bedeckt bleiben soll.

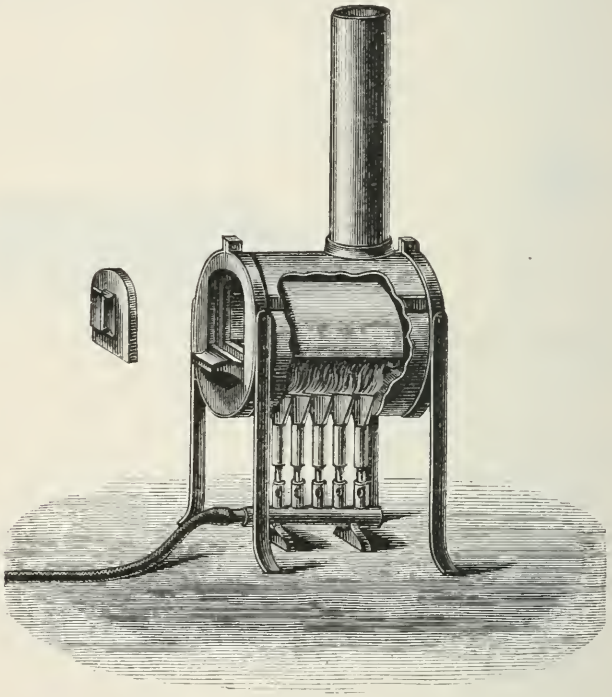


Fig. 117.

Nach der sog. „Blähprobe" von Broockmann (auch Bochumer Verfahren genannt) ist der Tiegel mit übergreifendem Deckel versehen, welcher in der Mitte eine Öffnung von etwa 2 mm Durchmesser besitzt. Das Erhitzen des bedeckten Tiegels nebst Inhalt erfolgt so, daß der Tiegelboden bei einer Flammenhöhe von 18 cm ungefähr 6 cm über der Brennerröhre, der Tiegel selbst also in der oberen Oxydationszone der Flamme sich befindet. Man hört mit dem Erhitzen der Probe auf, wenn sich über der Öffnung des Tiegeldeckels kein Flämmchen mehr zeigt. Die erhaltenen Zahlen sind nach Constam und Rougeot (Glückauf **1906**, 481) etwas niedriger als nach Muck.

Hinrichsen und Taczak (Stahl und Eisen **28**, 1277; 1908) empfehlen als zuverlässig das Verfahren von Finkener: 4 bis 5 g der feingepulverten Kohle werden in einem geräumigen Rose tiegel (Inhalt 40 bis 50 ccm, Durchmesser des Bodens 20 mm, Höhe 50 mm, oberer Durchmesser 50 mm) abgewogen. Durch den Tiegel wird einige Zeit lang (mindestens 10 Minuten) zur Verdrängung der Luft Wasserstoff hindurchgeleitet. Hierauf wird mit kleiner Flamme angewärmt (etwa 2 Minuten) und diese dann allmählich vergrößert, während gleichzeitig der Tiegel von zwei Seiten mit fächelnder Flamme erhitzt wird (5 Minuten). Schließlich wird die Verkokung über einem Dreibrenner zu Ende geführt. Wenn die gelbe Flamme der in dem Tiegel sich entwickelnden Gase verschwindet, wird der Tiegel an den Seiten stark erhitzt, um etwa gebildeten Ansatz noch flüchtiger Stoffe wegzuglühen. Sodann läßt man im Wasserstoffstrom erkalten und wägt. — Die erzielten Resultate sind höher als die der anderen Verfahren und entsprechen der Praxis besser.

Die freie Oberfläche des im Platintiegel aus feingesiebtem Kohlenpulver hergestellten Kokskuchens zeigt sich:

rauh, feinsandig	schwarz	überall oder doch bis nahe zum Rande locker . .	1. Sandkohle
		fest gesintert, nur in der Mitte locker	2. Gesinterte Sandkohle
		überall fest gesintert . .	3. Sinterkohle
	grau und fest, knospenartig aufbrechend		4. Backende Sinterkohle
glatt, metallglänzend und fest			5. Backkohle.

Schondorff (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **1875**, 149) gibt folgende Charakteristik:

	Koksausbeute	Beschaffenheit des Koks
1. Trockene Kohle mit langer Flamme . . .	50—60 Proz.	Pulverförmig oder gefrittet
2. Fette Kohle mit langer Flamme (Gaskohle) .	60—68 -	Geschmolzen, stark zerklüftet
3. Eigentliche fette Kohle (Schmiedekohle) . . .	68—74 -	Geschmolzen, mittelmäßig kompakt
4. Fette Kohle mit kurzer Flamme (Kokskohle) .	74—82 -	Geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet
5. Magere anthrazitische Kohle	82—90 -	Gefrittet oder Pulver.

Bei Backkohle ist die Größe der Volumzunahme zu berücksichtigen.

Gruner (Dinglers polyt. J. **219**, 178; 1876) empfiehlt die sogenannte Immediatanalyse, nach welcher die Koksausbeute, aschenfrei gerechnet, der Wassergehalt und aus der Differenz die Menge der flüchtigen Stoffe beim Verkoken bestimmt werden. Er glaubt, daß die Steinkohlen, welche den wenigsten Koks geben, auch die geringste Wärme beim Verbrennen entwickeln, was aber nicht zutreffend ist. Amerikanische und englische Hüttenleute und Chemiker verwenden aber das Verfahren noch heute fast ausschließlich. — Ähnlich ist das Verfahren von Jüptner (Die Bestimmung des Heizwertes von

Brennmaterialien von H. v. Jüptner, Sammlung chem.-techn. Vorträge, herausgegeben von Ahrens, II. Bd., 12. Heft, 1898; vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 1260; 1901); seine Berechnung des Brennwertes ist unbrauchbar.

Schwefel findet sich in der Kohle als Schwefelkies (selten an andere Metalle gebunden), in organischer Verbindung (Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 766; 1899) und als Sulfate. Die Art und Menge dieser Verbindungen zu bestimmen, hat keine technische Bedeutung; wichtig ist nur, wieviel Schwefel für die beabsichtigte Verwendung der Kohle schädlich ist (vgl. S. 310).

Die Bestimmung des Gesamtschwefels geschieht meist nach dem Verfahren von Eschka (Zeitschr. f. anal. Chem. **17**, 497; 1878). Etwa 1 g der feingepulverten Probe wird mit 2 g eines innigen Gemisches von 2 T. gut gebrannter reiner Magnesia und 1 T. wasserfreien reinen Natriumcarbonats im Platintiegel mittels einer dicken Platindrahtes gemengt. Man gibt dem Tiegel hierauf die in Fig. 115, S. 291, bezeichnete schiefe Lage mittels der auf dem Eisenstück ruhenden durchlochten Asbestplatte und erhitzt ihn ohne Deckel so, daß nur die untere Hälfte ins Glühen kommt. Unter öfterem Umrühren wird das Erhitzen etwa 1 Stunde fortgesetzt, wobei nach Beendigung die Verbrennung durch Einleiten von Sauerstoff beschleunigt werden kann. Man bringt den erkalteten Tiegel samt Inhalt in ein Becherglas, gibt Wasser zu, kocht die Schmelze allmählich unter wiederholtem neuen Zusatz von Wasser aus, setzt Bromwasser bis zur schwach gelblichen Färbung hinzu, erwärmt zur Oxydation etwa noch vorhandener Sulfide, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, kocht, fällt mit Chlorbaryum und berechnet aus dem Niederschlage in bekannter Weise den Schwefel.

Nach dem Vorschlage von Rothe (Mitt. techn. Versuchsanstalt, Berlin **1891**, 107) kann man die Schmelze auch in Porzellantiegeln im Muffelofen ausführen. Das Verfahren läßt sich ferner dadurch abkürzen, daß man der gesinterten Masse vorsichtig und allmählich Natriumsuperoxyd zufügt, bis die Oxydation beendet ist.

Komarowsky (Chem.-Ztg. **32**, 777; 1908) erhitzt die Probe mit Kobaltoxyd und Soda; C. Sundström (Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 184; 1903), sowie Pennock und Morton (ebenda **25**, 1265; 1903) verbrennen die Probe in einer Bombe mit Natriumsuperoxyd, Konek (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 516; 1903) führt dies in der Parrschen Bombe (S. 308) aus und bestimmt die Schwefelsäure in der Lösung (sog. Rapid-Verfahren). Eine Abänderung davon beschreibt Schillbach (ebenda, **16**, 1080; 1903), Peckham und Pellet (Ann. chim. appl. **1899**, 772; **1901**, 281) schmelzen die Probe mit Soda und Salpeter.

Holliger (Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 436, 493; 1909, s. hierzu Dennstedt, ebenda S. 677.) hat eine vergleichende Untersuchung der Schwefelbestimmungsmethoden in Kohlen und Koks durchgeführt und empfiehlt folgende Modifikation der

ursprünglichen Brunckschen Methode (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1560; 1905) zur Ermittlung des Gesamtschwefels. Ca. 1 g Kohle wird mit 2 g eines Gemenges von 2 T. Kobaltoxyd (das man sich selbst bereitet, da das käufliche Produkt sulfathaltig ist) und 1 T. entwässerten Natriumcarbonats innig gemischt und in ein Platinschiffchen gebracht. Dieses wird in ein schwer schmelzbares Verbrennungsrohr eingeschoben, das ungefähr in der Mitte auf eine Strecke von 3—5 cm auf ca. 5—7 mm verengt ist. Diese Stelle wird nun vollständig mit kurzen Platindrahtstücken (Durchmesser 0,1 mm) ausgefüllt. An das Verbrennungsrohr wird ein Peligotrohr mit Wasserstoffsuperoxyd angeschaltet. Die Kontaktsubstanz wird vor dem Einschieben des Platinschiffchens zum Glühen erhitzt. Man leitet nun Sauerstoff ins Verbrennungsrohr und erhitzt das der Einleitungsstelle abgewendete Ende des Schiffchens mit ganz kleiner Flamme, bis der Inhalt an dieser Stelle zu glimmen beginnt. Dann entfernt man die Flamme und reguliert die Verbrennung lediglich durch Vermehrung oder Verminderung der Sauerstoffzufuhr. Ein Aufhören des Glühens zeigt das Ende der Verbrennung an. (Gasarme Kohlen können ohne Platinkontakt verbrannt werden.) Nach Beendigung der Verbrennung wird der Schiffcheninhalt in eine Porzellanschale gegeben, mit Salzsäure übergossen und sofort bedeckt. Zur Abscheidung der Kieselsäure wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Inhalt des Peligotrohres wird indes in ein Becherglas gespült, alkalisch gemacht, gekocht, dann zum eingedampften Rückstand zugefügt, mit Salzsäure schwach angesäuert, und die Kieselsäure abfiltriert. Im Filtrat wird die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt. Zuweilen erscheint das Baryumsulfat infolge Beimischung von basischen Kobaltsalzen bräunlich, durch Waschen mit Waschwasser, das mit Salzsäure angesäuert wurde, wird der Niederschlag weiß.

Den flüchtigen Schwefel erhält man, wenn man von dem Gesamtschwefel den Schwefelgehalt der Asche abzieht, oder durch Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrome (Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 677; 1893). Das Verfahren wird in entsprechender Weise wie die Elementaranalyse ausgeführt, nur verwendet man eine größere Probe (0,8—1 g) und ein Verbrennungsrohr, welches bei *n* (Fig. 121) statt Kupferoxyd eine kurze Schicht Platinabfälle enthält. Die gebildete Schwefligsäure und Schwefelsäure leitet man in Wasserstoffsuperoxyd und fällt das Baryumsulfat oder titriert mit $^1/_{10}$ Kalilauge.

Hempel (Gasanal. Methoden, 3. Aufl., **1900**, S. 397) verbrennt die Probe in einer 10-Literflasche mit Sauerstoff, in ähnlicher Weise Pfeiffer (Journ. f. Gasbeleucht. **48**, 714; 1905).

Arsen ist in einigen englischen Kohlen und Koks nachgewiesen worden (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 437; 1901). Thorpe beschreibt eine Methode zu dessen Bestimmung (Journ. Chem. Soc. **83**, 969; 1903), ebenso M'Gowan und Floris (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 265; 1905). Chapman (Analyst **1901**, 253) erhitzt mit Magnesia und

Soda wie bei der Methode von Eschka und prüft im Marshschen Apparat (vgl. Journ. Gaslight **1908**, 164).

Zur Phosphorbestimmung werden 1—2 g der gewonnenen Asche mit konzentrierter Salzsäure digeriert, zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt, die Lösung unter Zusatz von Salpetersäure bis fast zur Trockne verdunstet und in bekannter Weise mit Molybdänsäure gefällt.

Die Stickstoffbestimmung nach dem Kjeldahlschen Verfahren (vgl. Zeitschr. f. anal. Chem. **25**, 314; 1886 und spätere Abschnitte des vorliegenden Werkes) kann in folgender Weise vereinfacht werden (Fischers Jahresber. **25**, 6; 1894). Etwa 1 g Torf, gepulverte Braunkohle oder feingepulverte Steinkohle wird mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure (stickstofffreie) unter Zusatz von 8—10 g Kaliumsulfat gekocht. Nach etwa 2 Stunden ist die Zersetzung beendet, so daß das gebildete Ammoniak durch Natronlauge überdestilliert und dann bestimmt werden kann.

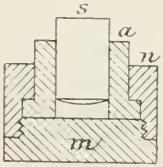


Fig. 118.

Es ist zu beachten, daß besonders Holz und leichter Torf in zerkleinertem Zustande nach dem Trocknen ungemein hygroskopisch sind, so daß ein genaues Abwägen der für die Elementaranalyse und Brennwertbestimmung erforderlichen Proben sehr schwierig ist. Dieser Übelstand sowie die Oxydation der Kohlensubstanz (vgl. S. 309) wird dadurch behoben, daß man von den feinstgepulverten Kohlen etwa 0,3 bis 0,4 g, von lufttrockenem, feingeraspeltem Holz oder Torf etwa 0,5 g abwiegt und in Zylinder preßt.

Die verwendete Preßform (Fig. 118) ist dem sog. Diamantmörser ähnlich. Auf der kantigen Bodenplatte *m* wird der Stahlring *a* durch die sechskantige Mutter *n* gehalten. Nach Einfüllen der Probe wird der Stempel *s* niedergepreßt, dann Mutter *n* abgeschraubt, der Teil *a* auf einen ringförmigen Untersatz gestellt und durch Niederpressen des Stempels *s* die Probe herausgedrückt. Die Probezylinder werden in Wägegläschen (mit Glasstopfen) gebracht; bei der Verwendung werden sie in denselben bei 105 bis 110° getrocknet.

Das Trocknen wird befördert, wenn man durch das Trockenglas oder (bei mehreren Proben) durch den Trockenschrank gegen Ende des Trocknens langsam trockene Luft leitet. Damit die Proben (besonders Holz und Torf) nicht durch den entweichenden Wasserdampf auseinander getrieben werden, läßt man die Temperatur langsam auf 105 bis 108° steigen. Zum Trocknen verwendet F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 19; 1894) einen runden Behälter aus Kupferblech (Fig. 119). Der gewölbte Boden setzt sich in ein Messingrohr *c* fort, dessen unteres Ende mit einem kurzen, weiten Chlorcalciumrohr verbunden ist. Die in der Trockendose aufsteigende Luft wird daher vorher getrocknet. Der Deckel *t* ist auf der unteren Seite mit Asbestpappe bekleidet. Mit etwa 5 mm Zwischenraum wird der Behälter von einem

Mantel aus Asbestpappe eingeschlossen, welcher auf dem mit entsprechenden Füßen versehenen Ringe *r* ruht. Das Gasrohr *b* ist oben ringförmig gebogen und mit 4 Löchern versehen, aus denen das Gas in 4 kleinen Flammen herausbrennt. Zwei Siebböden *s* schützen die in Wägegläschen *g* eingesetzten Proben vor ungleichmäßiger Erwärmung. Die Vorrichtung erfordert sehr wenig Heizgas.

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff geschieht in bekannter Weise durch Elementaranalyse. F. Fischer (vgl. Fischer, Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 127) verwendet hierfür seit etwa 40 Jahren folgende Vereinfachung. Die beiden Seitenbleche *a* und *b* des einfachen Verbrennungsofens (Fig. 120) sind unten mit der Bodenplatte, oben durch zwei Eisenstäbe *u* miteinander verbunden, gegen welche sich die Tonstücke *s* oben anlegen, welche unten in der auf beiden Seiten angebrachten Rinne stehen. Dadurch werden in bekannter Weise die Flammen der untergestellten Brenner, welche durch die beiderseits angebrachten Bleche *a* gegen Zugluft geschützt sind, gezwungen, das in der offenen, halbrunden Blechrinne *o* liegende Verbrennungsrohr völlig zu umgeben. Das an beiden Seiten offene Verbrennungsrohr (Fig. 121) enthält zwischen den beiden in dünnes Platinblech eingehüllten Asbestpfropfen *a* eine Schicht *n* körniges Kupferoxyd und bei schwefelhaltigen Kohlen des-

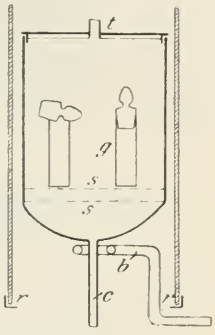


Fig. 119.

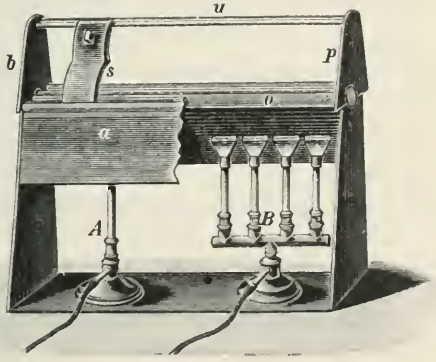


Fig. 120.

gleichen eine kürzere Schicht gekörntes Bleichromat. Nach dem Einschieben des Platinschiffchens *m* mit der zu untersuchenden Probe wird das eine Ende *u* mit dem Sauerstoffgasometer, das andere *w* aber direkt mit dem Chlorcalciumrohr *c* verbunden.

Vor Anfang einer Versuchsreihe legt man das Verbrennungsrohr

in die Blechrinne *o*, stellt die feuerfesten Steine oben gegen die Stangen *u* (Fig. 120) und erhitzt die Kupferoxydschicht durch die mit drei oder vier Flachbrennern versehene Lampe *B* (vor welcher in der Abbildung das Schutzblech *a* der Deutlichkeit wegen fortgelassen ist) zum Glühen, während für die andere Hälfte des Rohres ein einfacher Bunsenbrenner *A* genügt. Man leitet etwa 10 Minuten lang einen Strom atmosphärischer Luft, welcher durch eine Flasche mit Kalilauge und eine solche mit konzentrierter Schwefelsäure gegangen ist, durch das Rohr und läßt es dann in diesem Luftstrom erkalten. Nun wird der Stopfen *u* gelöst und die bei 105—110° getrocknete Probe mit dem Platinschiffchen eingeschoben, der Stopfen sofort wieder eingesetzt, auf der andern Seite das Chlorcalciumrohr *c* usw. angefügt und in bekannter Weise im Sauerstoffstrome verbrannt. Auf das Verfahren von Dennstedt (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 517; 1906) sei verwiesen.

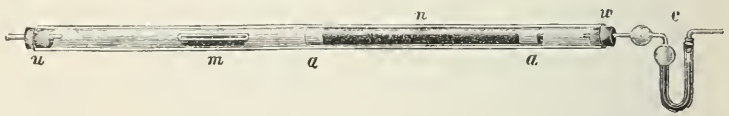


Fig. 121.

Der Brennwert wird berechnet nach der Elementaranalyse oder direkt bestimmt. Für die Berechnung dient die Dulongsche Formel, bezogen auf flüssiges Wasser von 0° als Verbrennungsprodukt

$$= \left[8100\,c + 34\,220 \left(h - \frac{o}{8} \right) + 2500\,s \right] : 100$$

oder, was praktisch zutreffend, bezogen auf Wasserdampf von 20°

$$= \left[8100\,c + 29\,000 \left(h - \frac{o}{8} \right) + 2500\,s - 600\,w \right] : 100.$$

Diese Dulongsche Formel gibt wohl für einige Steinkohlen annähernd zutreffende Werte, für die meisten aber Abweichungen von 2—6 Proz., besonders aber für Holz, Torf und Braunkohlen viel zu niedrige Werte, wie F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 397, 575; 1893; Fischers Jahresber. **24**, 1; 1893; die Brennwertbestimmungen von Gottlieb sind unbrauchbar, vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 397; 1893) gezeigt hat. Nur die direkte Bestimmung des Brennwertes im Kalorimeter gibt zuverlässige Angaben. Unter Hinweis auf die zahlreichen älteren Vorschläge (Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 129, 148, 530) ist besonders die Verbrennung im Sauerstoff zu empfehlen, und zwar unter Atmosphärendruck oder in der Berthelotschen Bombe.

Fischersches Kalorimeter. Für das erstere Verfahren ver-

wendet F. Fischer (Fischers Jahresber. **16**, 1207; 1885; Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 542; 1892; **7**, 19; 1894; **14**, 444; 1901) einen aus Silber (oder vernickeltem Kupfer) hergestellten Behälter, welcher durch 3 Füße *f* (Fig. 122) auf dem Boden des vernickelten kupfernen Kühlgefäßes *B* festgehalten wird. In den Rohrfortsatz des Deckels *d* ist ein Rohr *e* gesteckt, welches nach unten tellerförmig erweitert ist und hier den aus Platinblech (oder Nickel) hergestellten zylindrischen Behälter *p* trägt. Die ringförmige Platte *l* trägt den aus Platingeflecht (oder Nickel) hergestellten Korb *s*, welcher die Probe aufnimmt. Bei kleinen Proben ist es vorteilhaft, den Korb kegelförmig zu gestalten. Die Öffnung im Boden des Behälters *p* ist mit einem Platinsieb *c* bedeckt, und unter demselben wird die tellerförmige Platte *v* gehalten. Der durch Glasaufsatz *a* zugeführte Sauerstoff drückt somit die durch Verbrennen der Probe im Korbe *s* entwickelten Gase nach unten durch Sieb *c* gegen die Schale *v*, um vollständige Mischung und Verbrennung zu erzielen. Die Gase ziehen dann durch Rohr *i* und den mit entsprechendem Einsatz versehenen flachen Behälter *c* (oder ein spiralförmig gebogenes Rohr) durch Rohr *g* und Aufsatz *b* nach außen oder zu einem Glockengasometer, um den Sauerstoff — nach Entfernung des Kohlendioxyds — wieder zu verwenden (zur Schwefelbestimmung o. dgl.).

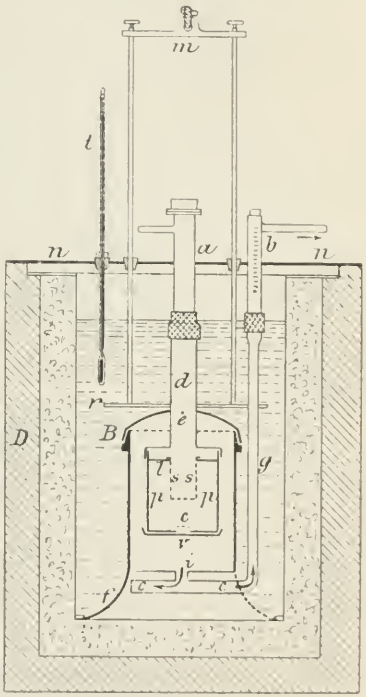


Fig. 122.

Der Deckel *n* besteht aus zwei Hälften; die festgeschraubte trägt die Führungen der Rührvorrichtungen *r m* und das Thermometer *l*; letzteres ist in $^1/_{20}$-Grade geteilt, so daß man mittels guter Lupe (mit Gradführung) noch $^1/_{100}$ Grad ablesen kann. Der Zwischenraum zwischen *B* und *D* ist mit trockenen Federdaunen lose gefüllt, dann die Fuge zwischen dem Rand von dem Kupfergefäß *B* und Holzgefäß *D* mit Kopal- oder Spirituslack geschlossen, so daß keinesfalls Wasser eindringen kann. Wird ferner der Apparat bei Nichtgebrauch trocken aufbewahrt, so ist die Wärmeübertragung sehr gering; beim Apparat des Verf. z. B. für 1° Temperaturdifferenz und Minute 0,0025°. Dieser Wert wie auch der Wasserwert des Apparates werden nach dem bekannten Mischverfahren (Fischers Jahresber. **16**, 1208; 1885) oder

(der Wasserwert) durch Auswägen bestimmt; letzteres Verfahren ergab z. B.:

	g	spez. W.	cal
Kalorimetergefäß mit Rührer . . .	916,5	0,095 =	87,1
Silberkalorimeter	278,4	0,056 =	15,6
Platineinsatz, Thermometer u. dgl. .			2,3
			105

Mit Wasser wurden dagegen 112 cal gefunden; die nächste Umgebung des Gefäßes *B* ist offenbar etwas mitbeteiligt, so daß dem durch Auswägen ermittelten Wasserwert rund 5 cal zuzuzählen sind.

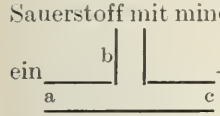
Die Zündung geschieht in bekannter Weise durch Einwerfen eines etwa 1,5 mg schweren Kohlensplitters (wofür 12 cal abzuziehen sind) (Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 541; 1892; **7**, 19; 1894; **12**, 334; 1899). Bei einiger Übung gelingt es leicht, die Verbrennung so zu leiten, daß keine unvollständig verbrannten Produkte entweichen, so daß eine Untersuchung der aus *b* entweichenden Gase nicht erforderlich ist. Dementsprechend darf sich beim Öffnen des Kalorimeters nach der Verbrennung kein Anflug oder brenzlicher Geruch zeigen. Will man aber dennoch die Verbrennungsprodukte prüfen, so läßt man die aus dem Kalorimeter durch Rohransatz *b* entweichenden Gase zunächst durch eine Flasche mit Kalilauge gehen, um Geschwindigkeit und Druck derselben beobachten zu können, dann über glühendes Kupferoxyd und nun durch Barytlösung: zeigt sich eine Trübung, so wird der Versuch wiederholt.

Bei Ausführung des Versuches entnimmt man mittels Pinzette dem gewogenen Trockengläschen ein Preßstück (dessen Gewicht durch Zurückwiegen des Gläschens bestimmt wird), legt es in den Korb *s*, hängt *p* in die tellerartige Fortsetzung von *d*, setzt den Deckel[1]) fest auf das Kalorimeter, wie Fig. 122 zeigt, und dann die ganze Vorrichtung in das Gefäß *B*. Aufsatz *a* wird mit der Sauerstoffzuleitung verbunden, das erforderliche Kühlwasser in *B* eingegossen, der Deckel *n* aufgelegt, das Thermometer *t* eingesetzt und abgelesen, wenn die Temperatur sich nicht mehr ändert. Nun läßt man einen schwachen Sauerstoffstrom eintreten, wirft z. B. einen kleinen glühenden Kohlensplitter ein, schließt sofort wieder den Aufsatz *a* und verstärkt g l e i c h z e i t i g den Sauerstoffstrom. Sobald (nach etwa 2 Sekunden) das Leuchten des Aufsatzes *a* die beginnende Verbrennung anzeigt, läßt man den Sauerstoff so rasch eintreten, daß in der nächsten ½ Minute etwa 2 Liter zugeführt werden. Zeigt die abnehmende Helligkeit des Aufsatzes *a*, daß die Verbrennung nachläßt [2]), so mäßigt man den Sauerstoffstrom auf etwa ⅓. Die Verbrennung dauert nur etwa ¾ Minuten. Nach weiteren 2 Minuten (beim silbernen Einsatz, bei Nickel 3 bis 4 Minuten) zeigt das Thermometer *t* den höchsten Stand und damit das Ende des Versuches.

[1]) Unter Verwendung von etwas Schmiermittel aus geschmolzenem Kautschuk und Vaseline.

[2]) Das Glasrohr *a* muß etwas in das Rohr *b* hineinragen.

F. Fischer verwendet hierzu zwei Gasometer (bzw. Flaschen) mit Sauerstoff mit mindestens 0,5 m Wasserdruck, welche durch Schlauch und



ein ⊔-förmiges Glasrohr mit dem Kalorimeter verbunden sind. Ist z. B. *c* mit dem Kalorimeter verbunden, so werden die auf *a* und *b* geschobenen, zu den Gasometern führenden Schläuche mit Schraubquetschhähnen versehen. Der Hahn für *a* wird so gestellt, daß in ¼ Minute etwa 1 Liter Sauerstoff hindurchgeht, dann wird der Schlauch durch einen leicht abziehbaren Quetschhahn geschlossen. Auf den mit *b* verbundenen Schlauch setzt man einen Schraubhahn, durch welchen der Gasstrom rasch verstärkt werden kann, sobald die Zündung eingeleitet wird. Beim ersten Anzeichen der erfolgten Zündung wird der Quetschhahn auf *a* sofort abgezogen, so daß sicher stets überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist. Läßt das Leuchten nach, so wird *a* wieder geschlossen und die Verbrennung durch *b* zu Ende geführt. Anfängern ist zu empfehlen, durch den vollständig zusammengestellten Apparat etwa 2 Liter atmosphärischer Luft in ½ Minute durchzuleiten, um sich zu überzeugen, ob alle Leitungen genügend weit sind, und erst dann mit Einleiten und Zünden zu beginnen. Jede Verpuffung — auch bei Torf — ist dann ausgeschlossen.

Bei den Bestimmungen des Verf. werden 1600 g Kühlwasser verwendet, so daß der Gesamtwasserwert des Kalorimeters 1710 ist. Die Wärmeübertragung des Kalorimeters für 1° Temperaturunterschied und Minute entspricht nur 4 cal bei sorgfältiger Trockenhaltung der Füllung C. Da der Versuch kaum 3 Minuten dauert, so ist die bez. Korrektion gering (um 15 bis 20 cal). Ist das Kühlwasser vor dem Versuch 1 bis 1,2° kälter als die Außenluft, so kann diese Korrektion vernachlässigt werden.

Die Temperaturzunahme des Kühlwassers betrug z. B. am Ende der 1. Minute 1,2°, der 2. Minute 2,5°, der 3. Minute 2,9° und der 4. Minute 3,0°, die mittlere Temperatur kann daher für die einzelnen Minuten angenommen werden:

1. Minute	zu 0,6°	entsprechend	2,4	cal
2. -	- 1,8°	-	7,2	-
3. -	- 2,7°	-	10,8	-
4. -	- 2,9°	-	11,6	-
			32,0	cal

Für alle technischen Zwecke erscheinen daher weitläufige Berechnungen überflüssig; es genügt, ⅔ der Temperatursteigerung als Durchschnitt anzunehmen, hier also 2°, somit $2 \times 4 \times 4 = 32$. Meist ist diese Korrektion wesentlich geringer.

Die Gase entweichen je nach der Schnelligkeit des Gasstromes 1 bis 2° wärmer, als das Kühlwasser ist, also etwa 4° wärmer als der eintretende Sauerstoff. Bei 3 bis 4 Liter Sauerstoff entspricht der dadurch verursachten Wärmeverlust etwa 6 cal, also annähernd so viel, wie die Zünderkohle gibt. Diese beiden Korrektionen gleichen sich daher praktisch aus.

Im Kalorimeter wird der größte Teil des gebildeten Wassers verflüssigt. (Fischer, Chem. Technologie der Brennstoffe, **1887**, 397; Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 397; 1893.) Wird der Brennwert auf flüssiges Wasser als Verbrennungsprodukt berechnet, so sind für je 10 mg dampfförmig entweichendes Wasser 6,1 cal zuzuzählen; bezieht sich aber der Brennwert auf Wasserdampf von 20°, so sind für je 10 mg verflüssigtes Wasser 6,1 cal abzuziehen. Man kann die Menge des verflüssigten Wassers bestimmen, indem man das Kalorimeter nach der Verbrennung äußerlich trocknet und nach Entfernung der Aufsätze *a* und *b* nebst Schlauchansatz *g* wiegt. Nun wird das Kalorimeter geöffnet, mit destilliertem Wasser ausgespült, um die gebildete Schwefelsäure zu entfernen, durch Erwärmen auch innen getrocknet und, falls das Gewicht nicht bekannt war, gewogen. Nach Fellner und Ziegler (Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 2223; 1908) läßt hierbei die nach der Verbrennung im Platinkörbchen verbleibende Kohlenasche ohne weiteres, je nachdem dieselbe mehr oder minder mit dem Platindrahtgewebe verschmolzen oder sandig ist, erkennen, ob die Asche leicht oder schwer schmelzbar ist und wie sich dieselbe infolgedessen voraussichtlich im Betriebe auf dem Roste verhalten wird.

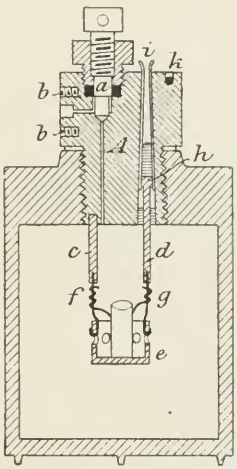


Fig. 123.

Berthelotsche Bombe (C. r. **104**, 1571; 1892; **115**, 201; 1892). Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus (Bull. Soc. de Mulhouse **61**, 577; 1891) verwenden wie Berthelot eine mit Platin ausgekleidete Stahlbombe, P. Mahler (Zeitschrift f. angew. Chem. **5**, 491; 1892; Etudes sur les combustibles 1903; Mahlersches Kalorimeter liefert L. Golaz in Paris, 23 bis Avenue du Parc de Montsouris, für 1050 Frcs.) eine innen emaillierte, über deren Haltbarkeit geklagt wird. W. Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 389; 1892; **9**, 350, 486; 1896) preßt in die Kohlenproben einen Platindraht zur elektrischen Zündung. Die verwendete Bombe ist aus einer eisernen Röhre hergestellt, indem in diese ein etwa 10 mm starker Boden und ein etwa 30 mm starker Deckel eingeschraubt und hart eingelötet sind. Das so gebildete Gefäß hat ungefähr 250 ccm Inhalt und muß auf einen Druck von 50 Atm. geprüft sein. Als Verschluß dient ein Kopfstück *A* (Fig 123); dasselbe hat ein Schraubenventil *a* und ist bei *b* zum Anschrauben an eine Flansche hergerichtet. In dasselbe ist der eiserne Stift *c* fest eingeschraubt, der Stift *d* hingegen für elektrische Ströme isoliert eingesetzt. In die Stifte *c* und *d* sind etwa 0.8 mm starke Platindrähte *f* und *g* eingeschraubt und eingelötet, welche das aus feuerfestem Ton oder Platin (für Verbrennung von flüssigen Brennstoffen) hergestellte Näpfchen *e* tragen. Die Isolierung des Poldrahtes *d* erreicht

man, indem man über die konische Verstärkung *h* desselben ein Stück dünnwandigen Gummischlauchs *i* zieht, den man vorher durch das lange konische Loch des Verschlußstückes geschoben hat, und dann unter gleichzeitigem starken Ausziehen des Schlauches den Poldraht *d* scharf eindrückt. Der untere Teil des Gummischlauches wird so abgeschnitten, daß er etwa 1 cm weit unter der Oberfläche des Eisenkopfes im Loche steckt; den oberen Teil läßt man etwas über den Kopf herausragen. Um ein Verbrennen des Gummischlauches im Innern des Loches zu vermeiden, stopft man den unteren Teil desselben mit Asbest aus.

Das Kalorimeter wird gebildet aus dem mit einem Deckel versehenen Metallgefäß *G* (Fig. 124), welches mit einem Abstand von etwa 2 cm in das Holzgefäß *H* gehängt ist und eine gewogene Menge Wasser enthält. In dem Kalorimeter befindet sich ein feines Thermometer *K*, an welchem man noch Tausendstelgrade schätzungsweise ablesen können muß, und eine Rührvorrichtung *N*. Die Rührvorrichtung besteht aus einem kreisförmig gebogenen Blech, welches mittels zweier Führungsstangen und einer Schnur, die durch einen Ring geht, auf- und abbewegt werden kann. Mittels der Poldrähte *L* und *M* und der Quecksilberkontakte *i* und *k* (vgl. auch Fig. 123) wird der Apparat mit einer Tauchbatterie verbunden.

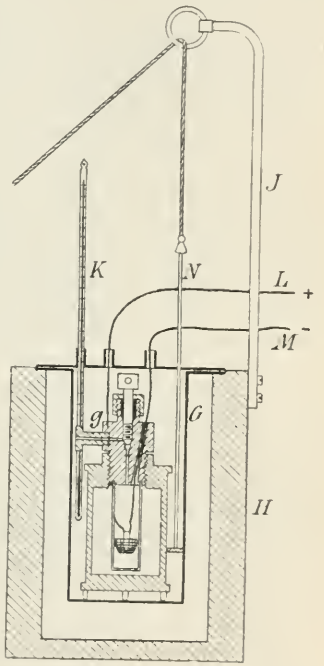


Fig. 124.

Nach Kroecker (Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 327; 1896; **10**, 327; 1897; **11**, 865; 1898; **14**, 444; 1901) ist der Kopf der Bombe mit zwei gasdicht verschließbaren Kanälen ausgestattet. Außer dem Kanal, welcher für die Einführung des Sauerstoffs gemacht ist, geht noch ein zweiter Kanal, der im Innern des Gefäßes durch ein Platinröhrchen bis auf den Boden fortgesetzt ist, durch den Kopf der Bombe. Diese zweite Durchbohrung gestattet es, nach Beendigung der Verbrennung die Verbrennungsgase bzw. das kondensierte Wasser aus der Bombe auszutreiben. Beide Kanäle sind von oben durch Ventile gasdicht verschließbar. Außer diesen beiden Kanälen besteht noch eine dritte Durchbohrung, durch welche ein Platindraht isoliert durchgeführt ist.

Die Ausführung einer Brennwertbestimmung in der Bombe wird auf folgende Weise durchgeführt [1]): Vom festen Brennstoff

[1]) S. hierzu: Berthelot, Thermochemische Messungen (1893); Stohmann, Kleber und Langbein (Journ. f. prakt. Chem. **39**, 518; 1889); Langbein, Auswahl der Kohlen und ihre chemische und kalorimetrische

(Kohle usw.) werden 1 g auf einer Handwage roh abgewogen, in einer Pastillenpresse gepreßt und das Gewicht nunmehr genau ermittelt. Flüssigkeiten werden in einem Schälchen abgewogen. Die Menge der zur Verbrennung gelangenden Substanz sollte so bemessen sein, daß vom Sauerstoff nur $^1/_3$ verbraucht wird (bei größerem Verbrauche ist die Möglichkeit unvollständiger Verbrennung gegeben), und daß die Temperaturerhöhung im Kalorimeter 2—3 Grade nicht übersteige. Bei schwer verbrennlichen Substanzen wird die Pastille zwischen zwei genau gewogene Naphtalinpastillen gelegt, die Verbrennung durchgeführt und von der Gesamtverbrennungswärme die Verbrennungswärme der Naphtalinpastillen abgezogen. Bei Verbrennung leicht flüchtiger Flüssigkeiten wird das Schälchen nach Langbein mit Wachspapier oder Kollodiumhaut verschlossen und auch hier deren Verbrennungswärme berücksichtigt. Das die Pastille oder den flüchtigen Brennstoff enthaltende Schälchen *e* (Fig. 123) wird an die Stromzuführungsdrähte *c* und *d* befestigt, diese durch ein 10 cm langes, zu einer Spirale gewickeltes Stück blank geputzten Blumendrahtes verbunden (wobei man auf guten Kontakt der Drähte zu achten hat) und die Drahtspirale so gedreht, daß bei der nachfolgenden Zündung die Tropfen geschmolzenen Eisenoxyduloxyds sicher auf die zu verbrennende Substanz fallen. Der Bombendeckel mit Schälchen und Substanz wird nun vorsichtig auf den Unterteil der Bombe aufgeschraubt, in welchen vor dem Versuche 10 ccm Wasser eingefüllt werden. Die Dichtung der Verbindung Deckel—Unterteil der Bombe erfolgt durch Weichbleiringe. Nachdem das Kopfstück fest in das Autoklavengefäß eingeschraubt ist, erfolgt die Füllung mit Sauerstoff (hierzu darf kein elektrolytisch erzeugter verwendet werden). Dieser wird aus einer Stahlbombe langsam in die Verbrennungsbombe einströmen gelassen, bis ein zwischen Sauerstoffbehälter und Bombe eingeschaltetes Manometer 25 Atmosphären Druck anzeigt. Man schließt nun die Ventile und stellt die Bombe in der aus Fig. 124 ersichtlichen Weise im Kalorimetergefäß auf. Dieses ist mit genau gewogener und bei den Versuchen immer gleich bleibender Wassermenge gefüllt, die so bemessen ist, daß eine Überdeckung der Verschlußschrauben des Kalorimeters erfolgt. Man setzt den Rührer *N* ein, der weder an die Bombe noch ans Kalorimetergefäß anschlagen darf, befestigt das in $^1/_{100}$-Grade eingeteilte Thermometer (am besten ein sogenanntes Beckmannthermometer) und stellt nun die Verbindung des Kalorimeters mit den Drähten *L* und *M* der Batterie (3—4 hintereinander geschaltete Bleiakkumulatoren oder Chromsäureleemente — Füllung dieser mit einer Mischung aus 200 g Natriumbichromat, 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 1000 ccm

---

Untersuchung (1905), Chemische und kalorimetrische Untersuchung von Brennstoffen (Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 1227, 1259; 1900); Jakob, Die kalorimetrische Heizwertbestimmung der Kohle mit besonderer Berücksichtigung der Kalorimetereichung (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 281, 313, 337, 369, 499, 533, 565, 597; 1907).

Wasser) her. Die Temperatur des Kalorimeterwassers wird zweckmäßig 1^0 niederer als die Zimmertemperatur bemessen.

Der Beginn der Beobachtung des Thermometers erfolgt 5 Minuten nach dem Einsetzen der Bombe ins Kalorimetergefäß. Für den Vorversuch wird durch 6 Minuten jede Minute eine Ablesung gemacht, wobei vor jeder Ablesung der Quecksilberfaden des Thermometers durch einen leichten Schlag ans Thermometer vor dem „Hängenbleiben" geschützt wird. Zeigt das Thermometer konstantes Ansteigen oder Temperaturkonstanz an, so wird am Ende der 6. Minute durch Einschalten des Stromes gezündet und nach erfolgter Zündung der Strom abgestellt. Es beginnt damit der Hauptversuch. Man beobachtet unter fortwährendem Rühren das Steigen des Thermometers. Ist der Temperaturausgleich beendet (was nach 3—4 Minuten der Fall ist), dann beobachtet man im Nachversuch durch weitere 5 Minuten den Gang des Thermometers.

Ist der Versuch beendet, dann nimmt man die Bombe aus dem Kalorimeter, läßt durch Öffnung des Ventils den Überdruck heraus und schraubt erst dann den Bombendeckel ab. Man entfernt die an den Stromzuleitungsdrähten anhaftenden Kügelchen von geschmolzenem Eisenoxyduloxyd und bereitet durch Anbringung des Zünddrahtes für den nächsten Versuch vor. Der Inhalt der Bombe wird mit destilliertem Wasser ausgespült und nach schwachem Erhitzen mit Barytwasser und Phenolphtalein (zur Bestimmung der Schwefelsäure und Salpetersäure) titriert. Man fügt nun titrierte Sodalösung hinzu, filtriert nach $\frac{1}{2}$ Stunde und titriert die überschüssige Soda mit Salzsäure und Methylorange zurück. Das Baryumnitrat wird durch Soda in unlösliches Baryumcarbonat übergeführt, Baryumsulfat bleibt praktisch ungeändert. Aus den Mengen verbrauchten Barytwassers und Soda lassen sich nunmehr die Quantitäten gebildeter Schwefelsäure und Salpetersäure berechnen. Die Berechnung des Brennwertes erfolgt nach Berücksichtigung folgender Korrekturen:

1. Korrektur der Endtemperatur des Hauptversuches (bedingt durch die Wärmeleitung und Strahlung, Journ. f. prakt. Chem. **39**, 518; 1889):

a) Nach der von Regnault-Pfaundler durch Stohmann verbesserten Formel:

$$S = \frac{v - v'}{\tau' - \tau}\left(\sum^{n-1} \delta r + \frac{\delta n + \delta_1}{2} - n\,\tau\right) - (n-1)\,v.$$

Hierin bedeuten:

S = Korrektionssummand, welcher der wirklich abgelesenen Temperaturdifferenz zuzufügen ist;

v = Mittel der vor der Zündung abgelesenen Temperaturänderungen pro 1 Minute;

v' = Mittel der im Nachversuch abgelesenen Temperaturänderungen pro 1 Minute;

τ = Mittel der Temperaturablesungen des Vorversuches;
τ' = Mittel der Temperaturablesungen des Nachversuches;
δ = Temperaturablesungen des Hauptversuches;
n = Anzahl der Temperaturablesungen des Hauptversuches.

b) Für technische Zwecke genügt nach Langbein (l.c.) folgende Formel zur Berechnung der Korrektur:

$$S = n\,v' + \frac{v + v'}{2},$$

wobei v und v' die gleiche Bedeutung wie oben besitzen, und bei Temperaturzunahme mit negativem Vorzeichen, bei Temperaturabnahme mit positivem Vorzeichen eingesetzt werden. n ist die Anzahl der Minuten des Hauptversuchs.

2. Korrektur für die Zündung.

Für 1 g Eisendraht sind 1601 cal einzusetzen. 10 cm feinster Blumendraht entwickeln bei der Verbrennung 17 cal.

3. Korrektur für gebildete Salpetersäure.

Für 1 g gebildeter Salpetersäure sind 227 cal in Rechnung zu setzen. Für normale Füllung und Verbrennung von Kohle beträgt die Korrektur für gebildete Salpetersäure 8—10 cal.

4. Korrektur für gebildete Schwefelsäure.

Der in der Kohle enthaltene Schwefel verbrennt in der Bombe zu Schwefelsäureanhydrid, das sich im Wasser als Schwefelsäure löst. Bei Verbrennung unter Atmosphärendruck mit Luft wird vorzugsweise nur schweflige Säure gebildet. Bei Berücksichtigung der in Betracht kommenden Korrektionen wird man nach Langbein für jedes Prozent Schwefel 22,5 cal korrigieren.

5. Korrektur für die Verdampfungswärme des gebildeten und in der Bombe flüssig niedergeschlagenen Wassers.

Bedeutet H der Gehalt des Brennstoffs an Wasserstoff und W der an hygroskopischem Wasser, so ist die Korrektur $= \frac{9\,H + W}{100} \cdot 600$ cal.

Bestimmung des Wasserwertes der Bombe samt Kalorimeter. Unter Wasserwert versteht man die Anzahl der Kalorien (cal), die eine Temperatursteigerung um 1^0 im Kalorimeter verursachen. Die Bestimmung des Wasserwertes sollte alle 2 bis 3 Monate mit aller Genauigkeit vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke wird, wie oben geschildert, eine genau gewogene Menge einer Substanz verbrannt, deren Verbrennungswärme exakt bestimmt ist. Die unter 2 bis 5 angegebenen Korrekturen werden zur Verbrennungswärme addiert und die nunmehr genau ermittelte Zahl der in der Bombe entwickelten Kalorien durch die nach 1 korrigierte Temperatursteigerung dividiert.

Zur Wasserwertbestimmung eignen sich folgende Körper, deren Verbrennungswärme pro g beträgt: Rohrzucker 3955,2 cal, Salicylsäure 5269,2 cal, Phtalsäureanhydrid 5299,6 cal, Hippursäure 5668,2 cal, Benzoesäure 6322,3 cal, Benzoin 7883,4 cal, Campher 9291,6 cal.

Berechnung des Kalorimeterversuches. Die nach Anbringung aller Korrekturen ermittelte Temperatursteigerung in Graden im Kalorimeter wird mit dem genau ermittelten Wasserwert des Apparats multipliziert und damit die durch die Verbrennung einer bestimmten Menge des Brennstoffs entwickelte Anzahl Kalorien bestimmt. Die Resultate werden auf 1 g des Brennstoffs umgerechnet.

Beispiel (nach Langbein):

Verbrannt wurde 1,0104 g erdige Braunkohle.
Kalorimetrische Beobachtungen (Ablesung jede Minute):

Vorversuch:	Hauptversuch:	Nachversuch:
14,859	14,870	16,188
61	16,100	188
63	16,180	87
65	16,188	87
68		86
70		86.

$$v = -\frac{14{,}870 - 14{,}859}{5} = -0{,}0022;\ v' = +\frac{16{,}188 - 16{,}186}{5} = +0{,}0004;\ n = 3;$$

$$S = 3 \times 0{,}0004 + \frac{-0{,}0022 + 0{,}0004}{2} = +0{,}0003^{0}.$$

Endtemperatur korrigiert: 16,1883°; Anfangstemperatur 14,870°; Temperaturerhöhung: 1,3183°. Der Wasserwert des Apparats betrug 2710 cal. Wärmeentwicklung $= 1{,}3183 \times 2710 = 3572$ cal.

Zunächst abgezogen von . . .		3572 cal
Korrektur für Zündung . . .	17,0	
Korrektur für Salpetersäure .	8,2	25,2 "
Von 1,0104 g wurden entwickelt		3546,8 cal; von 1 g 3511 cal.

Die Kohle enthielt 2,84 Proz. Wasserstoff und 36,96 Proz. Wasser; 1 g Kohle gibt also 0,6252 g Wasser, die Verdampfungswärme beträgt 375 cal.

Die Kohle enthielt 4,96 Proz. Schwefel, die Korrektur beträgt also $4{,}96 \times 22{,}5 = 112$ cal.; Heizwert demnach: 3511 — 487 = 3024 cal.

Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 794; 1901) bemerkt über die Mahlerschen Bombenapparate, daß sie teuer sind, wenn man alles unvermeidliche Zubehör berücksichtigt. Einschließlich der feinen Thermometer, der Rührwerksmaschine, der Sauerstoffbombe usw. dürfte man auf etwa 1200 M rechnen müssen und kann ganz genaue Resultate nur erwarten, wenn man in einem eigenen, vor Temperaturschwankungen möglichst geschützten Raum arbeitet, in dem der Apparat fest aufgestellt ist. Die Arbeit mit stark komprimiertem Sauerstoff sowie die sonstigen Operationen erfordern bei allen Bombenapparaten ziemliche Übung, und es ist gar nicht daran zu denken, den Apparat wenig erfahrenen jungen Leuten in die Hand zu geben (was F. Fischer nur bestätigen kann). Einer der größten Übelstände ist das leichte Schadhaftwerden des Emails der Bombe, die sich dann überhaupt nicht mehr reparieren läßt. Jedenfalls sind alle kalorimetrischen Bomben teuer

und erfordern auf 25 Atm. gepreßten Sauerstoff; die Handhabung erfordert große Vorsicht (wiederholt sind Explosionen vorgekommen, Chem.-Ztg. **31**, 159, 585, 845; 1907) und Übung.

Brennwertbestimmung mit gebundenem Sauerstoff.

Frankland (Jahresber. d. Chem. **1866**, 732) verbrannte die Probe mit Kaliumchlorat unter Wasser. Stohmann (Journ. f. prakt. Chem. **19**, 115; 1879) verbesserte das Verfahren, gab es aber selbst als ungenau wieder auf. Parr verbrennt die Probe mit Natriumsuperoxyd; Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 794, 1270; 1901; **16**, 911; 1903; **18**, 1249; 1905) verbessert das Verfahren in folgender Weise. Als Kalorimeter dient ein vernickeltes Kupfergefäß *A* (Fig. 125) von etwas über 2 Liter Inhalt, aufgestellt in einem Gefäße aus Holzmasse *C*, welches in einem weiteren, ähnlichen Gefäße *B* steht. Die beiden Lufträume *c* und *b* und der aus einem Stücke bestehende Doppeldeckel *G* mit Lufthohlraum *g* geben zusammen mit der Holzmasse eine für die Praxis genügende Wärmeisolierung. Das Reaktionsgefäß („Patrone") *D* (Fig. 126) ist ein starker, vernickelter Messingzylinder, unten und oben durch Deckel mit gutem Schraubengewinde unter Anwendung von Lederscheiben verschlossen, von etwa 35 cm Inhalt. Der untere Deckel *I* ruht auf einem mit dem Einsatzzylinder *E* verbundenen konischen Lager *F*; der obere Deckel verlängert sich in ein Ansatzrohr *H*, welches durch *G* hindurch nach außen reicht, und auf das man die Schnurrolle *P* mit Reibung aufstecken kann. Vier Schraubenflügel *h h* werden durch federnde Klammern auf *D* aufgesteckt, und dadurch und den kurzen Zylinder *E* wird bei Umdrehung von *D* mittels einer Rabeschen Turbine ein Strom erzeugt, der bei genügender Geschwindigkeit das Wasser von oben nach unten saugt und in der Pfeilrichtung unten aus *E* austreibt, so daß das Wasser vollkommen durchgemischt und die Temperatur innerhalb des Kalorimeters ausgeglichen wird. Die Schraubenflügel *h* sind so angebracht, daß der Wasserstrom zunächst entlang dem Zylinder *D* hinunter und dann außerhalb *E* in die Höhe geht, wenn die Drehung nach rechts geht. Fig. 126 zeigt, daß das Rohr *H* inwendig ein engeres, seitlich geschlitztes Rohr *L* enthält, welches unten in ein konisches Ventil *K* ausläuft, wodurch, mittels der lose eingelegten Spiralfeder *M*, die Verbindung mit dem Innern von *D* abgesperrt ist,

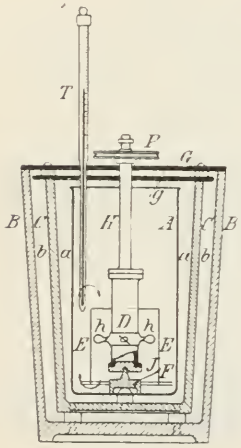


Fig. 125.

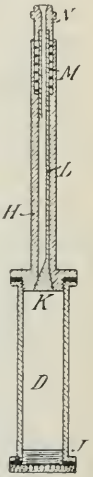


Fig. 126.

wenn man nicht oben bei N das Rohr L drückt. Dadurch wird der Austritt von Gasen während der Verbrennung verhindert, aber ein als Initialzünder dienendes glühendes Stückchen Eisendraht, das man oben bei N hineinwirft, und das in dem Schlitze von L sofort auf das Ventil K fällt, kann durch plötzliches Niederdrücken von N in das Innere von D gelangen. Im Deckel G ist schließlich noch ein Loch von 8 bis 9 mm Durchmesser angebracht, durch welches ein feines Thermometer eben hindurchgeht, das man mittels einer aufgesteckten dicken Gummischeibe so einhängt, daß der untere Rand seines Gefäßes etwa bis zur halben Tiefe von A hineinragt. — Man stellt das Doppelgefäß C B auf einen festen Tisch im Bereiche einer bewegenden Kraft (Rabesche Wasserturbine). Das Kalorimetergefäß A wird, um Verspritzen von Wasser zu verhüten, außerhalb der Holzhülle mit 2 Liter Wasser gefüllt; man muß überhaupt dafür sorgen, daß weder die Außenseite von A, noch die Innenseite der Isolierhülle C mit Wasser benetzt wird, was durch dessen Verdunstung einen Fehler in der Temperaturablesung hervorrufen würde. Die Temperatur des Wassers sollte etwa 2^0 unter der Zimmertemperatur sein. Das Gefäß A wird nun sorgfältig in C eingesetzt und ist nun bereit zum Empfang des Reaktionsgefäßes D. — Auf die Ausführung der Untersuchung und die von Offerhaus (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 911; 1903) festgestellten Korrektionen muß verwiesen werden. Das Verfahren ist für die Betriebskontrollen bestimmter Kohlensorten beachtenswert.

Die Untersuchung von Steinkohlenbriketts und Brikettpech beschreiben ausführlich E. J. Constam und R. Rougeot (Glückauf **1906**, 481).

K. Leo (Chem.-Ztg. **33**, 359; 1909) gibt eine kolorimetrische Pechbestimmung in Steinkohlenbriketts an, welche auf der Intensität der Braunfärbung eines das Bitumen herausgelösten benzolischen Extraktes beruht.

Wertverminderung der Kohlen. Daß Kohlen beim Lagern mehr oder weniger rasch an Wert verlieren, ist bekannt (vgl. Fischer, Die Brennstoffe Deutschlands, S. 92). Nach den Untersuchungen von F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 564, 764, 787; 1899) enthalten die Steinkohlen größere oder geringere Mengen ungesättigter Verbindungen, welche rasch Sauerstoff aufnehmen, dadurch an Gewicht zunehmen, aber an Brennwert und Verkokbarkeit abnehmen. Je rascher diese Sauerstoffaufnahme erfolgt, um so mehr ist bei der Lagerung darauf zu achten, daß die entwickelte Wärme zweckentsprechend abgeführt wird, da mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit der Oxydation rasch zunimmt, die Gefahr der Selbstentzündung daher wächst (vgl. Fischer, Taschenbuch für den Feuerungstechniker, 6. Aufl., S. 68). Eine Kohle ist im allgemeinen mit Vorsicht zu behandeln, wenn nach 5 Minuten langem Schütteln von 1 g der feingepulverten und in 20 ccm verdünnter Salzsäure suspendierten Kohle mit 20 ccm einer Kaliumbromid und Kaliumbromat enthaltenden Lösung kein Geruch nach freiem

Brom mehr wahrzunehmen ist. Die Konzentration der letzteren an Kaliumbromid und Kaliumbromat wird so gewählt, daß jeder Kubikzentimeter der Lösung bei Zugabe zu der verdünnten Säure nach der Reaktionsgleichung

$$5\,KBr + KBrO_3 + 6\,HCl = 6\,KCl + 6\,Br + 3\,H_2O$$

0,04 g elementares Brom liefert. — Habermann (Journ. f. Gasbeleucht. **49**, 419; 1906) bestätigt dies für Steinkohle, Döring (Jahrb. f. Berg- und Hüttenw. **1907**; Fischers Jahresber. **39**, 13; 1908) für Braunkohle. Hart (Chem.-Ztg. **30**, 1204; 1906) und Dennstedt (Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 1060, 1827; 1908) bestimmen statt dessen die Jodzahl (vgl. Fischers Jahresber. **30**, 17; 1899).

Zur näheren Untersuchung der Steinkohle wurde wiederholt die Behandlung mit Benzol versucht. Bedson (Chem.-Ztg. **32**, 1271; 1908; Journ. f. Gasbeleucht. **51**, 505; 1908) und Baker (Trans. Inst. Mining Engin. **1900**, 159) wählten Pyridin. F. Fischer ist mit Versuchen beschäftigt, die Kohlen mit siedendem Naphtalin auszuziehen, welches dann mit Wasserdampf entfernt wird.

Bei Beurteilung der Kohlen (vgl. Fischer, Taschenbuch f. Feuerungstechniker, 6. Aufl., S. 70 u. 165) ist zunächst zu beachten, für welchen Zweck sie bestimmt sind. Feinkohle z. B. eignet sich wohl für Ringöfen, aber nicht für Generatoren, Dampfkesselfeuerungen u. dgl. ohne Unterwindgebläse. Backende Kohle eignet sich nicht für Schüttfeuerungen, magere Kohle nicht für Leuchtgas oder Koks. Der Vorschlag, die Kohlen künftig nur nach dem Brennwert, also z. B. für je 100 Millionen Wärmeeinheiten, festzustellen, kann zunächst wohl nur für Feuerungskohle (Dampfkessel u. dgl.) in Frage kommen. Richtig ist, daß die bisherige Art der Preisbestimmung nur nach Herkunft, Sorte und Sortierung durchaus ungenügend ist. Es sollte vielmehr der wirkliche Wert der Kohle für den beabsichtigten Zweck festgestellt und bezahlt werden.

Für alle Kohlen ist der Wassergehalt zu beachten, da dieser nicht nur die Menge der in 1 t Kohle enthaltenen Kohlensubstanz herabsetzt und zur Verdampfung Wärme verbraucht, sondern auch in den Feuergasen Wärme fortführt.

Der Aschengehalt vermindert ebenfalls die Kohlensubstanz; ein größerer Aschengehalt erschwert die Reinhaltung des Rostes und kann, besonders wenn die Asche bei der vorhandenen Temperatur schmilzt (schlackt), den Betrieb der Feuerung geradezu in Frage stellen oder gar verhindern. Zu beachten ist ferner, daß basische Salze bzw. Schlacke saures Mauerwerk (Dinas), kieselsäurereiche Schlacke aber basisches Mauerwerk stark angreift.

Schwefel findet sich in der Kohle als Schwefelkies (selten an andere Metalle gebunden), in organischer Verbindung und als Sulfate. Die Art und Menge dieser Verbindungen zu bestimmen, hat keine technische Bedeutung; wichtig ist nur, wieviel Schwefel für die beabsichtigte Verwendung der Kohle schädlich ist. Bei der Entgasung der Kohle

(Gasanstalten, Kokereien) werden die Sulfate zu Sulfiden reduziert, Pyrit gibt einfach Schwefeleisen; selbst vorhandenes Eisenoxyd kann mit organisch gebundenem Schwefel Sulfid bilden. Wieviel Schwefel auf diese Weise in das Leuchtgas geht oder im Koks zurückbleibt, kann nur durch direkten Versuch (u. U. Untersuchung der Koksprobe) festgestellt werden. Für Feuerungen kommt nur der „flüchtige Schwefel" in Frage, d. h. derjenige, welcher mit den Verbrennungsgasen als Schwefeldioxyd (zum Teil als Schwefelsäure) entweicht. Der in der Asche zurückbleibende hat hierfür gar keine Bedeutung, also auch nicht der Gesamtschwefel. Dagegen ist für alle Schmelzungen, bei welchen die betreffenden Stoffe mit dem Brennstoffe selbst in unmittelbare Berührung kommen (Sodaschmelzen, Hochöfen u. dgl.) der Gesamtschwefel ausschlaggebend.

Phosphorsäure kommt nur für Kokskohlen und Koks für Hüttenwerke in Frage. Stickstoffbestimmung hat sehr wenig technische Bedeutung, weil die Überführung in Ammoniak wesentlich von der Art der Erhitzung der Kohlen abhängt.

Die Elementaranalyse der Kohlen hat sehr an Bedeutung verloren, nachdem die für die meisten Verwendungen wichtigste Eigenschaft der Kohlen, der Brennwert, bequemer und rascher bestimmt werden kann als die Elementaranalyse.

Die Verkokungsprobe gibt Aufschluß über den Wert der Kohle für die Kokerei, auch für Gasanstalten, obgleich für diese ein Entgasungsversuch in einer Retorte maßgebend ist. Sie gibt auch wertvolle Anhaltspunkte für das sonstige Verhalten der Kohle im Feuer. Sollten die Kohlen längere Zeit aufgespeichert oder in Schiffe verladen werden, so ist die Neigung zu Lagerungsverlusten und Selbstentzündung zu beachten (vgl. Fischer: Taschenbuch für den Feuerungstechniker, 6. Aufl., S. 70 u. 165).

Fabrikation der schwefligen Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Von

Professor Dr. G. Lunge und Privatdozent Dr. E. Berl.

Darstellung der schwefligen Säure.

Wir behandeln dies als besonderen Abschnitt, da schweflige Säure nicht wie früher zum allergrößten Teile nur für den Bleikammerprozeß dargestellt wird, sondern jetzt auch in ganz großem Maßstabe für die Fabrikation von Sulfitcellulose, in kleinerem Maßstabe für diejenige von flüssigem Schwefeldioxyd.

Rohmaterialien.

I. Schwefel (Rohschwefel).

Der sizilianische Rohschwefel kommt in Broten von 28—30 kg Gewicht in den Handel; wegen der Sprödigkeit des Schwefels findet man diese Brote gewöhnlich auf dem Transporte in größere und kleinere Brocken und Pulver zertrümmert. Die beste Sorte („firsts", „prima Lercara" oder „prima Licata") besteht aus großen glänzenden, bernsteingelben Stücken. Die zweite Sorte („seconds", „seconda vantaggiata") ist nicht so glänzend, aber noch schön gelb. Die Hauptmenge geht im Handel als dritte Sorte („thirds", „terza vantaggiata"); sie hat eine mattere Farbe und ist nicht mehr ganz reingelb, enthält aber oft nur ½ Proz. und selten über 2 Proz. Asche, ausnahmsweise 4 Proz. und darüber. Die vierte Qualität ist graugelb und kann große Mengen (bis 25 Proz.) erdiger Substanzen enthalten. „Zolfo ventilato" ist gemahlener, durch einen Luftstrom fortgeblasener und dadurch in feinster Zerteilung erhaltener Schwefel.

Der sizilianische Schwefel des Handels enthält von flüchtigen Substanzen nur sehr geringe Mengen von Bitumen und meist nur Spuren oder gar nichts von Arsen und Selen. Der von Phipson analysierte Schwefel aus der Solfatare bei Neapel mit 11,162 Proz. Arsen und 0,164 Proz. Selen ist ohne jede Bedeutung für die Praxis.

Louisiana-Schwefel, nach dem Verfahren von Frasch gewonnen, kommt sehr rein (99,6 Proz. Schwefel) in Form geschmolzener Blöcke in den Handel (Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1009; 1905).

Der Feinheitsgrad des gemahlenen Schwefels muß bestimmt werden, wenn es sich um seine Anwendung zum Bestäuben der Weinreben zur Bekämpfung des Oidium handelt. Dies geschieht mittels des in Fig. 127 gezeigten Sulfurimeters von Chancel. Es ist ein unten geschlossenes, oben mit Glasstöpsel versehenes zylindrisches Glasrohr von 23 cm Länge und 15 mm Weite, welches, vom Boden anfangend, eine Teilung in 100 Grade zeigt. Jeder Grad ist $= {}^1/_4$ ccm; die 100 Grade (25 ccm) nehmen eine Länge von 100 mm ein. Wird gepulverter Schwefel mit Äther geschüttelt, so bildet er in der Ruhe eine Schicht, deren Höhe im Verhältnis zur Feinheit der Mahlung steht. Um nun den gemahlenen Schwefel darauf zu untersuchen, wird er durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite getrieben, um die beim Lagern entstandenen Klumpen zu zerteilen. Man bringt dann 5 g davon in das Rohr und füllt dieses zur Hälfte mit wasserfreiem Äther von möglichst nahe an 17,5° C an. Durch kräftiges Schütteln werden die noch durch das Sieb gegangenen Klümpchen zerteilt, dann Äther nachgefüllt, bis er 1 cm über dem Teilstriche 100 steht, wieder kräftig durchgeschüttelt und das Rohr senkrecht gestellt. Wenn die Schwefelschicht nicht mehr sinkt, liest man die Zahl ab, bis zu der sie reicht; sie gibt die Feinheit in Graden Chancel an. Gewöhnlicher gemahlener Schwefel zeigt 50—55°, feinere Qualitäten 70—75°, Zolfo ventilato 90—95°. Zum Gebrauche in Weinbergen verlangt man mindestens 60°, manchmal aber bis 75° Chancel.

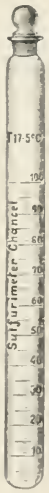


Fig. 127.

Nach H. Fresenius und P. Beck (Zeitschr. f. analyt. Chem. **42**, 21; 1903) soll man das Sulfurimeter von genau bestimmten Dimensionen nehmen (sie empfehlen den Bezug von Joh. Greiner in München). Das Greinersche Instrument weicht in den Dimensionen von dem von französischen Firmen gelieferten ab; die Länge des Rohres bis zum Teilstrich 100 ist dabei 175 mm, die Länge des geraden Teiles zwischen 10 und 100° 154 mm, die innere Weite 12,68 mm). Der Äther muß über Natrium destilliert sein. Nach dem Durchschütteln ist jede Erschütterung zu vermeiden; das Instrument wird sofort in ein Stativ eingespannt und in Wasser von 17,5° C versenkt.

Nach den Beschlüssen des Schweizer Vereins analytischer Chemiker (Zeitschr. f. analyt. Chem. **45**, 760; 1906) sind die von Fresenius und Beck angegebenen Dimensionen des Chancel-

Instrumentes offiziell angenommen und folgende, hauptsächlich für die Beurteilung des Schwefels für die Weinbergbestäubung anzuwendende Vorschriften empfohlen worden.

Die Ausführung der Chancelschen Methode hat nach diesen Beschlüssen in folgender Weise zu geschehen: 5 g einer größeren, durch ein 2 mm Drahtsieb abgesiebten Schwefelprobe werden mittels eines vom Hals befreiten Trichterchens sowie unter Zuhilfenahme eines Glasstabes und eines Haarpinsels in die Sulfurimeterröhre eingefüllt, der an Trichter, Glasstab und Pinsel haftende Schwefel wird mit Äther nachgespült, nach Austritt der Luft aus dem Apparat bis zum Teilstrich 100 mit Äther aufgefüllt, das Sulfurimeter mit dem Glasstöpsel verschlossen und kurze Zeit in Wasser von 17,5° C gestellt. Nachher wird der Inhalt der zweckmäßig mit einem wollenen Lappen umwickelten Röhre durch in der Längsrichtung der letzteren ausgeführte kräftige, lange Stöße während einer Minute tüchtig gemischt, das Sulfurimeter rasch senkrecht in ein Stativ gespannt und unter Vermeidung jeder weiteren Erschütterung der Stand der zur Ruhe gekommenen Schwefelschicht abgelesen. Diese Operation wiederholt man zehnmal und nimmt das Mittel der Resultate.

Die Beurteilung erfolgt nach folgenden Punkten:

1. Schwefelproben mit mehr als 2 $^0/_{00}$ mineralischen Beimengungen sind als unrein zu bezeichnen.

2. Bei sublimiertem Schwefel ist eine Feinheit von 40, bei gemahlenem eine solche von 60, bei geblasenem von 70° Chancel zu verlangen.

3. Unter dem Mikroskop erscheinen die einzelnen Teilchen des gemahlenen (inklusive geblasenen) Schwefels splittrig, eckig und scharfkantig, die des sublimierten abgerundet, glatt und oft reihenweise aneinandergeschmolzen. Im polarisierten Licht sind die ersteren durchscheinend, die letzteren undurchsichtig. Der reine gemahlene Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff löslich, der sublimierte nur zum Teil. Folgende der von Dusserre vorgeschlagenen Methode nachgebildete Vorschrift dient zur approximativen Bestimmung des Gehaltes an den beiden Schwefelsorten in Gemischen.

5 g Schwefel werden in das Chancelsche Sulfurimeter gebracht und letzteres bis zur Marke mit reinem Schwefelkohlenstoff gefüllt. Nach 2—3 maligem Umschütteln und Absitzenlassen liest man das Volumen des nicht aufgelösten Schwefels ab. Der reine gemahlene Schwefel bildet wegen seiner vollständigen Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff keinen Absatz, der sublimierte hinterläßt einen Rückstand von amorphem Schwefel, dessen Volumen von 24—40° schwankt und im Mittel 33° Chancel beträgt. In Gemischen von sublimiertem und gemahlenem Schwefel bewegt sich das Volumen des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstandes von 8—21° und nimmt im Mittel einen Raum von 13° ein.

Marcille (Ann. chim. anal. appl. **10**, 101; 1905; Chem. Zentralblatt **1905**, I, 1273) beurteilt den Schwefel ebenfalls nach

seiner Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff im Chancelschen Sulfurimeter.

Über die Bestimmung des Schwefels in zusammengesetzten Mischungen für die Bekämpfung von Krankheiten der Kulturgewächse, besonders der Weinreben, sind folgende Vorschriften vom Schweizer Verein analyt. Chemiker (Zeitschr. f. analyt. Chem. **45**, 764; 1906) empfohlen worden:

Wenn gemahlener Schwefel vorliegt und sonst keine anderen in Schwefelkohlenstoff löslichen Substanzen vorhanden sind, so extrahiert man mit Schwefelkohlenstoff im Soxhletschen Apparate. Enthält das Produkt sublimierten Schwefel, so pflegt folgende Methode von Duserre zum Ziele zu führen, vorausgesetzt, daß keine in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen, flüchtigen Substanzen vorhanden sind. 10 g des Pulvers werden nach und nach mit soviel verdünnter Salzsäure versetzt, daß die Kupfersalze, der Kalk, die Soda usw. in Lösung gehen. Man filtriert über Asbest, wäscht mehrere Male mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit wenig Äther aus, wodurch Seife, Harz u. dgl. entfernt werden. Der auf dem Filter verbleibende, einzig aus Schwefel und den unlöslichen Teilen des Pulvers (Talk, Kaolin usw.) bestehende Rückstand wird im Platintiegel im Wassertrockenschrank getrocknet, gewogen, nachher geglüht und wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem Gehalt an Schwefel.

Die Meinungen sind darüber sehr geteilt, ob gepulverter Rohschwefel oder Schwefelblumen für die Bestäubung der Reben vorzuziehen seien. H. Fresenius und Beck meinen das erstere, weil das krystallinische Pulver von Rohschwefel besser an den Blättern hafte als die amorphen Schwefelblumen. In Frankreich hält man aber die letzteren für besser, weil ihre Verteilung viel feiner als diejenige des gemahlenen Schwefels ist (der allerdings der Billigkeit wegen meist vorgezogen wird), und weil die den Schwefelblumen anhaftenden Säuren gerade am wirksamsten zur Zerstörung des Oidium beitragen.

Die chemische Prüfung des Rohschwefels erstreckt sich auf folgende Punkte:

1. Asche wird bestimmt durch Verbrennung von etwa 10 g Schwefel in einem gewogenen Porzellan- oder Platinschälchen und Wägen des Rückstandes.

2. Feuchtigkeit. Bei nicht gepulvertem Rohschwefel ist es oft nicht nötig, diese zu bestimmen. Es kann aber bei Verfälschung durch absichtliche Benetzung oder auch bei zufälligem Eindringen von Regen nötig werden, ist jedoch immer mißlich, da es kaum möglich ist, eine in dieser Beziehung wirklichen Durchschnitt darstellende Probe zu erhalten, und noch weniger möglich, diese ohne Verlust an Feuchtigkeit soweit zu zerkleinern, als es für die Bestimmung im Laboratorium nötig ist. Jedenfalls muß man recht schnell arbeiten, nur ganz gröblich zerkleinern und mindestens 100 g zur Bestimmung verwenden. Bei gemahlenem Schwefel kann man natürlich viel leichter ein auch kleineres Durchschnittsmuster entnehmen. Nach Fresenius und Beck

a. a. O. soll man das Trocknen nur kurze Zeit und nicht über 70° vornehmen.

F. B. Carpenter (Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 832; 1902) fand bei mexikanischem Schwefel Schwierigkeiten in der Bestimmung von Wasser und Schwefel infolge von Gipsgehalt. Er bestimmt daher die Feuchtigkeit im Vakuum über Schwefelsäure. Eine Probe wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure von Gips befreit, der Rückstand getrocknet und gewogen und der Schwefel darin durch Verbrennen oder durch Lösen in Schwefelkohlenstoff (s. u.) bestimmt.

3. Bituminöse Stoffe. Schon die Mißfärbung des Schwefels zeigt irgend größere Mengen davon an. Bei gewöhnlichem Handelsschwefel kommt selten so viel davon vor, daß eine Bestimmung davon nötig ist, aber Schwefel aus Gasreinigungsmasse erscheint dadurch manchmal ganz schwarz.

H. Fresenius und Beck a. a. O. vertreiben den Schwefel durch Verdampfen bei wenig über 200°, wägen den Rückstand, äschern ein, wägen wieder und sehen als organische Substanz den Unterschied zwischen den beiden Wägungen an.

4. Arsen kann in sehr kleinen Mengen zuweilen im sizilianischen, in größeren Mengen im Solfatarenschwefel (vgl. S. 313) und namentlich in dem aus Schwefelkies und aus Sodarückständen gewonnenen vorkommen, und zwar in zwei Formen, als Schwefelarsen, As_2S_3, und als Arsentrioxyd, As_2O_3; ausnahmsweise auch als Calcium- oder Eisenarsenit. Schwefel nach dem Verfahren von Chance-Claus aus Sodarückständen gewonnen ist arsenfrei.

Zur qualitativen Prüfung auf Arsen wird nach der Methode Hager-Kramer (Pharm. Centr. **1884**, 265 und 443) 1 g Schwefel mit 15 Tropfen Ammoniak und 2 ccm Wasser durchgeschüttelt, nach ½ Stunde auf ein Filter gebracht und das Filtrat in einem Reagierglase mit 30 Tropfen Salzsäure und 15 Tropfen Oxalsäurelösung versetzt. Alsdann stellt man einen Streifen blanken Messingbleches hinein und erhitzt auf 60—100°, worauf bei Gegenwart von Arsen sofort ein eisenfarbiger bis schwarzer Überzug auf dem Blech entsteht.

Das Sulfid und Oxyd des Arsens kann man durch Digestion des Schwefels mit verdünntem Ammoniak bei 70—80° ausziehen; sie bleiben dann beim Verdunsten der Lösung zurück. Besser schlägt man aus dieser das Arsen nach Übersättigen mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nieder (das als solches vorhandene As_2S_3 fällt natürlich auch ohne Anwendung von H_2S aus). Am besten bestimmt man nach Schäppi (Chem. Ind. **4**, 409; 1881) das Arsen in der ammoniakalischen Lösung durch genaues Neutralisieren mit Salpetersäure, Verdünnen und Titrieren mit $^1/_{10}$ Normalsilbernitrat; als Indikator dient neutrales Kaliumchromat, das nach Ausfällung des Arsens durch einen Tropfen der Lösung braun gefärbt wird.

Die arsenigsauren Salze findet man im Rückstand vom Ausziehen des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff; man muß diesen Rückstand

mit Königswasser digerieren und in gewöhnlicher Art auf Arsen prüfen, wie es bei „Schwefelsäure" näher angegeben ist.

Brand (Zeitschr. f. ges. Brauwesen **31**, 33; 1908) empfiehlt für Arsenbestimmung im Schwefel die Gutzeit sche Methode in folgender Ausführung: Man digeriert 5 g feingepulverten Schwefels mit 25 ccm verdünntem Ammoniak (1 : 3) eine Viertelstunde, filtriert, wäscht mit wenig Wasser nach, verdampft zur Trockne, übergießt den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure, trocknet in einer Porzellanschale ein, löst in 8—10 ccm reiner verdünnter Schwefelsäure, gießt in ein größeres Reagenzglas, in dem sich einige Stückchen reines Zink befinden, bringt in den oberen Teil des Röhrchens einen losen Propfen von Baumwolle und legt auf die Öffnung des Röhrchens ein Stück Filtrierpapier, das mit einem Tropfen einer sehr konzentrierten Silbernitratlösung (1 : 1) befeuchtet ist. Die befeuchtete Stelle färbt sich je nach der Menge des vorhandenen Arsens mehr oder minder rasch citronengelb und wird auf Zusatz von Wasser schwarz.

5. Selen kann nachgewiesen werden durch Oxydation des Schwefels, am besten durch Verpuffen mit Salpeter; die Schmelze wird in Salzsäure gelöst und mit schwefliger Säure behandelt, welche das Selen als rotes Pulver ausfällt.

In Amerika prüft man nach Reed (Chem.-Ztg. **21**, Rep. 252; 1897) wie folgt auf Selen. Man kocht 0,5 g des Schwefels mit einer Lösung von 0,5 g Cyankalium in 5 ccm Wasser, filtriert und säuert das Filtrat mit Salzsäure an; nach einstündigem Stehen soll keine rote Färbung von Selen entstehen. Eine schwach gelbliche durch Persulfocyansäure veranlaßte Färbung schadet nichts. Noch empfindlicher ist die Probe, wenn man 1 g Schwefel mit 2 g Cyankalium eine Stunde lang kocht, nochmals 0,5 g Cyankalium zusetzt und wieder $^1/_2$ Stunde kocht. Natürlich wird dabei etwa vorhandenes Eisen mit dem Rhodankalium reagieren.

6. Eisen. Nach Haßlinger (Monatshefte f. Chemie **24**, 729; 1903; Chem. Zentralbl. **1904**, I, 151) hinterlassen alle im Handel befindlichen Schwefelsorten bei der Destillation einen nicht flüchtigen, schwarzen Rückstand, der aus Eisencarbid bezw. einer Mischung dieses Körpers mit Kohlenstoff besteht.

7. Eine direkte Bestimmung des Schwefels durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff wurde von Maeagno vorgeschlagen (Chem. N. **43**, 192; 1881), der auch eine dafür bestimmte Tabelle berechnete. Dieser Gegenstand ist von Pfeiffer später untersucht und die betreffenden spez. Gewichte mit größter Genauigkeit bestimmt worden (Zeitschr. f. anorgan. Chem. **15**, 194; 1897)[1]). Um auf dieser Grundlage den Schwefel zu bestimmen, schüttle man eine abgewogene Probe des Rohmaterials im gepulverten Zustande in einer

[1]) P. Fuchs (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 1189; 1898) hat diesen Gegenstand von neuem behandelt, aber keine von Pfeiffer wesentlich abweichenden Ergebnisse bekommen.

gut verschlossenen Flasche mit wenigstens der vierfachen, ebenfalls genau hineingewogenen Menge von reinem Schwefelkohlenstoff und bestimme von einer klaren Probe bei bekannter Temperatur (+ 15° C und höher) das spezifische Gewicht.

Nachdem dies, wenn nötig, mit Hilfe der Formel:

$$\text{Spez. Gew. bei } 15^0 = \text{Spez. Gew. bei } t^0 \times \frac{1 + at + bt^2 + \ldots}{1 + a \times 15 + b \times 15^2}$$

(wo a = 0,0011398, b = 0,000001370) auf + 15° reduziert worden ist, ergibt sich der Prozentgehalt der untersuchten Substanz an Elementarschwefel nach der Formel:

$$\% \text{ S} = \frac{a \times b}{c},$$

worin

a = Gewichtsmenge S, welche 100 Teile CS_2 lösen (nach der folgenden Tabelle),
b = Gewicht des zum Ausschütteln angewandten CS_2,
c = Gewicht der Substanz.

Nach Berger (Comptes rend. **143**, 1160; 1906) erfolgt die Bestimmung des freien Schwefels durch Übergießen von 0,1—0,2 g der zu untersuchenden Substanz mit 10 ccm rauchender Salpetersäure und Zusatz von 0,5—1 g Kaliumbromid. Nach einigen Minuten wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand einige Male mit Salzsäure abgeraucht, mit Wasser aufgenommen und mit Baryumchlorid gefällt.

8. Verunreinigungen oder Verfälschungen des Schwefels. Ceruti (Boll. Chim. Farm. **43**, 421; 1904; Chem. Zentralbl. **1904**, II, 615) bestimmt die Verunreinigungen bzw. Verfälschungen des Schwefels dadurch, daß er 1—2 g des zu untersuchenden Schwefels, die sich in einem bei 100° getrockneten und dann gewogenen Filter befinden, mit 50 ccm Anilin, das auf 120—130° erhitzt ist, übergießt. Das Filter wird nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 100° wieder gewogen; die Gewichtszunahme entspricht der Menge der Verunreinigungen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, nach dem Erkalten filtriert, der Niederschlag auf dem gewogenen Filter gewaschen, bei 100° (besser aber wegen der Flüchtigkeit des Schwefels über Schwefelsäure im Vakuum) getrocknet.

Anhangsweise möge hier auch die Untersuchung des raffinierten Schwefels besprochen werden.

Der Stangenschwefel ist meist so gut wie chemisch rein; untersuchen kann man ihn auf Aschengehalt, Arsen, Selen (nach S. 315ff.).

Schwefelblumen sind nicht ganz so rein, namentlich enthalten sie, wenn nicht besonders ausgewaschen, freie Säure, nämlich schweflige Säure, Schwefelsäure, auch Thioschwefelsäure, auf die man nach bekannten Methoden prüft. Die Anwesenheit von Säure ist bei der Verwendung für Feuerwerkssätze durchaus auszuschließen. Nach

Tabelle.

Spezifische Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit den entsprechenden Gewichtsmengen Schwefel, welche von je 100 Gewichtsteilen reinem Schwefelkohlenstoff bei 15° C (bezogen auf Wasser von 4° C) gelöst werden.

Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S	Spez. Gewicht	100 CS_2 hat gelöst S
1,2708	0,0	1,2999	6,4	1,3263	12,8	1,3507	19,2
1,2717	0,2	1,3007	6,6	1,3271	13,0	1,3514	19,4
1,2726	0,4	1,3016	6,8	1,3279	13,2	1,3521	19,6
1,2736	0,6	1,3024	7,0	1,3287	13,4	1,3529	19,8
1,2745	0,8	1,3032	7,2	1,3295	13,6	1,3536	20,0
1,2754	1,0	1,3041	7,4	1,3303	13,8	1,3543	20,2
1,2763	1,2	1,3050	7,6	1,3311	14,0	1,3550	20,4
1,2772	1,4	1,3058	7,8	1,3319	14,2	1,3557	20,6
1,2782	1,6	1,3066	8,0	1,3326	14,4	1,3564	20,8
1,2791	1,8	1,3074	8,2	1,3334	14,6	1,3571	21,0
1,2800	2,0	1,3083	8,4	1,3342	14,8	1,3577	21,2
1,2809	2,2	1,3091	8,6	1,3350	15,0	1,3584	21,4
1,2819	2,4	1,3100	8,8	1,3357	15,2	1,3591	21,6
1,2828	2,6	1,3108	9,0	1,3365	15,4	1,3598	21,8
1,2838	2,8	1,3116	9,2	1,3373	15,6	1,3605	22,0
1,2847	3,0	1,3125	9,4	1,3380	15,8	1,3612	22,2
1,2856	3,2	1,3133	9,6	1,3388	16,0	1,3619	22,4
1,2866	3,4	1,3142	9,8	1,3396	16,2	1,3626	22,6
1,2875	3,6	1,3150	10,0	1,3403	16,4	1,3633	22,8
1,2885	3,8	1,3158	10,2	1,3411	16,6	1,3640	23,0
1,2894	4,0	1,3166	10,4	1,3418	16,8	1,3646	23,2
1,2903	4,2	1,3174	10,6	1,3426	17,0	1,3653	23,4
1,2912	4,4	1,3182	10,8	1,3433	17,2	1,3660	23,6
1,2920	4,6	1,3190	11,0	1,3441	17,4	1,3667	23,8
1,2929	4,8	1,3199	11,2	1,3448	17,6	1,3674	24,0
1,2938	5,0	1,3207	11,4	1,3456	17,8	1,3681	24,2
1,2947	5,2	1,3215	11,6	1,3463	18,0	1,3688	24,4
1,2956	5,4	1,3223	11,8	1,3470	18,2	1,3695	24,6
1,2964	5,6	1,3231	12,0	1,3478	18,4	1,3702	24,8
1,2973	5,8	1,3239	12,2	1,3485	18,6	1,3709	25,0
1,2982	6,0	1,3247	12,4	1,3492	18,8		
1,2990	6,2	1,3255	12,6	1,3500	19,0		

Janda (Fischers Jahresber. **1897**, 421) betrug der Glührückstand im Mittel von 30 Proben 0,063 Proz.; das Maximum war 0,283. Er untersuchte auch die Löslichkeit in kochender Ätznatronlauge von 1,2 spez. Gew., die im Mittel 98,04 Proz. betrug; Maximum 99,99 Proz., Minimum 88 Proz.; einmal nur 68 Proz.

Nach Domergue (Chem.-Ztg. **29**, Rep. 19; 1905) sollten nur jene Produkte als „Schwefelblumen" bezeichnet werden, welche im frischen Zustande wenigstens 33 Proz. im Schwefelkohlenstoff Unlösliches enthalten.

II. Gasschwefel.

Die gebrauchte Gasreinigungsmasse der Leuchtgasfabriken[1]), welche oft über 50 Proz. freien Schwefel enthält, wird zunächst durch Auswaschen mit Wasser von den Ammoniaksalzen und darauf durch besondere Behandlung von den Cyanverbindungen befreit. Der nun verbleibende Rückstand ist ein wertvolles Material für die Erzeugung von Schwefeldioxyd. Er besteht im wesentlichen aus freiem Schwefel und Eisenoxyd, ist aber durch Sägespäne, teerige Stoffe usw. verunreinigt und enthält auch wechselnde Mengen von Kalk usw., welche bei der Verbrennung einen Teil des Schwefels zurückhalten; daher wendet man eine Methode an, welche nur auf den gewinnbaren Teil des Schwefels Rücksicht nimmt (Zulkowsky, Dinglers Journ. **241**, 52; 1881). Man verbrennt den Gasschwefel mit Hilfe von platiniertem Asbest, leitet die Gase in eine Lösung von Ätzkali und unterbromigsaurem Kali und bestimmt die dort kondensierte bzw. gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum.

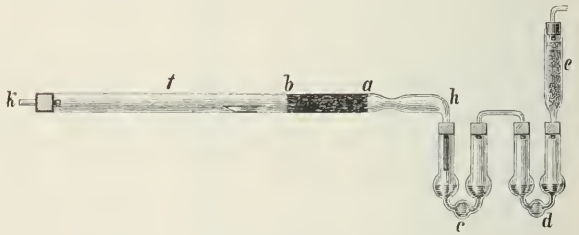


Fig. 128.

Die Verbrennung geschieht in einem 60 cm langen Verbrennungsrohr (Fig. 128), welches bei *a* verengt und dessen Ende zu einem 10 cm langen, nicht zu dünnen, abwärts gerichteten Röhrchen ausgezogen ist. Zwischen *a* und *b* kommt eine 20—25 cm lange Schicht platinierter Asbest, 7—10 cm dahinter ein Porzellanschiffchen mit ca. 0,4 g Gasschwefel. Das Rohrende bei *k* wird mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung gesetzt. Zur Absorption dienen die beiden Kugel-U-Röhren *c* und *d* von 14 cm Höhe und das mit Glaswolle gefüllte Rohr *e*. Die Absorptionsflüssigkeit wird bereitet, indem man 180 g mit Alkohol von Sulfaten gereinigtes Ätzkali in Wasser löst, 100 g Brom unter Abkühlung eintropfen läßt und auf 1 l verdünnt. 30 ccm hiervon genügen zur Bestimmung von 0,5 g Schwefel. Auch das Rohr *e* soll damit befeuchtet werden.

Man erhitzt zuerst den Teil des Rohres zwischen *a* und *b* zur Rotglut, indem man gleichzeitig feuchten Sauerstoff einleitet; darauf das

[1]) Die Untersuchung dieser Masse auf alle ihre wichtigeren Bestandteile wird im 3. Bande behandelt.

Schiffchen von der Rechten zur Linken hin, schließlich bis zur Stelle *f*. Der Gasstrom muß viel stärker als bei einer Elementaranalyse sein, damit kein Schwefel unverbrannt entweicht, aber nicht so stark, daß SO_2 unabsorbiert entweichen könnte. So lange sich bei *h* ein Beschlag zeigt, muß man ihn mit einem Bunsen-Brenner in die Vorlage treiben; wenn dies aufhört, ist der Versuch beendet, was ca. 1 Stunde dauern wird. Man nimmt die Vorlagen ab, entleert und spült sie aus und gewinnt auch die in *h* zurückgebliebene Schwefelsäure, indem man durch *k* mehrmals Wasser aufsaugt. Sämtliche Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, um das Ätzkali und unterbromigsaure Kali zu zersetzen, erhitzt, nötigenfalls konzentriert, und die Schwefelsäure aus kochender Lösung mit heißer Chlorbaryumlösung gefällt.

Dieses Verfahren läßt sich auch zur Prüfung von Schwefelkiesen auf ihren Gehalt an nutzbarem Schwefel anwenden; hier muß man jedoch den platinierten Asbest weglassen und nimmt deshalb ein nur 40 cm langes, vorn ausgezogenes und umgebogenes Verbrennungsrohr.

Statt durch Kaliumhypobromitlösung kann man die Absorption sehr zweckmäßig durch Wasserstoffsuperoxyd vornehmen und in diesem Falle die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure durch Titrieren mit Natron oder Natriumcarbonat ersetzen, wobei man die schon vorher vorhandene Acidität des Wasserstoffsuperoxyds in Abrechnung bringt. Bei Anwendung des von Merck in den Handel gebrachten reinen, neutralen Wasserstoffsuperoxyds fällt dies weg. Dies geht viel schneller als Zulkowskys Methode und überhebt der Aufgabe, absolut schwefelsäurefreies Ätzkali zu verwenden. Die Reaktion ist einfach: $H_2O_2 + SO_2 = H_2SO_4$.

Ähnliche Verfahren, allerdings fast immer zur Analyse des verwertbaren Schwefels in Kiesen usw. sind auch vielfach von anderer Seite vorgeschlagen worden, vgl. unten.

Dennstedt (Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Aufl., S. 87) empfiehlt sein Verbrennungsverfahren zur Schwefelbestimmung in gebrauchter Gasreinigungsmasse, das dem später zu beschreibenden Verfahren des gleichen Autors zur Analyse von Pyriten (S. 328) analog ist. Der Schwefel muß durch vorsichtiges Erhitzen herausdestilliert werden, ehe man die Masse durchglüht. Bei Bestimmung des Gesamtschwefels wird der Rückstand mit Salzsäure oder Sodalösung ausgekocht und darin die Schwefelsäure nach der Oxydation mit Brom mittels Chlorbaryum bestimmt. Getrennt davon bestimmt man die Hauptmenge des Schwefels, der durch Absorption der Röstgase mit Bleioxyd oder Soda erhalten wird.

Pfeiffer (Journ. f. Gasbel. **48**, 977; 1905) schlägt zur Schwefelbestimmung in Gasreinigungsmasse ein Verfahren vor, das dem vom gleichen Verfasser für die Schwefelbestimmung in Kohle nachgebildet ist. 1 g der Probe (im Originalzustand oder lufttrocken) wird in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche von $5\frac{1}{2}$ Liter Inhalt, in welche man 25 bis 50 ccm Normalnatronlauge gegeben hatte, verbrannt. Zu diesem Zwecke wird die Substanz in ein Asbestnäpfchen gegeben, das man sich

durch Formen einer nassen runden Asbestscheibe von ca. 35 mm Durchmesser bereitet hat. Als Halter dient ein dicker Kupferdraht, dessen eines Ende in den Gummistopfen gesteckt ist, welcher später zum Verschluß der Sauerstoffflasche dient, während das herabhängende Ende zu einer Schleife und rechtwinklig umgebogen ist, so daß das Asbestschälchen darauf gestellt und mit dünnen Platinösen festgebunden werden kann. Man leitet die Verbrennung ein, indem man ein Stückchen glimmenden Zündschwammes in die zu verbrennende Probe wie ein Kerzchen einsteckt und nun in die Sauerstoffflasche bringt und den Gummistopfen eindrückt. Sollte die Probe wegen zu geringen Schwefelgehaltes nicht Feuer fangen, dann übergießt man sie mit etwas Glyzerin. Nach vollzogener Verbrennung wartet man ½ Stunde behufs Absorption der Verbrennungsgase, gibt dann zur Oxydation des Sulfits zum Inhalt der Flasche 1 ccm starkes neutrales Merck sches Wasserstoffsuperoxyd (30 Gew.-Proz.) und titriert nach dem Vermischen den Laugenüberschuß direkt in der Flasche mit Normalsäure und Methylorange zurück. 1 ccm der verbrauchten Lauge entspricht 1,6035 Proz. Schwefel.

III. Schwefelkies (und andere Kiese)[1].

Der Schwefelkies kommt dem Analytiker meist in versiegelten, kontradiktorisch nach den S. 10ff. angeführten Regeln gezogenen Durchschnittsmustern von 200—300 g zu.

Die wichtigste Bestimmung darin ist natürlich die Ermittelung des Gehaltes an Schwefel. Außerdem werden noch die Feuchtigkeit, seltener Kupfer, Arsen, Zink und kohlensaure Erden bestimmt. Die vollständige Analyse der Pyrite wird nur äußerst selten und dann wohl nur bei dem erstmaligen Bezuge dieses Rohmaterials vorgenommen.

1. Feuchtigkeit. Man trocknet den grobgepulverten Kies bei 105°, bis das Gewicht konstant bleibt. Für die folgenden Proben wird nicht getrockneter Kies, sondern das fein gepulverte und in gut verschlossener Flasche aufbewahrte Durchschnittsmuster direkt verwendet.

Die Analysenresultate werden auf den trockenen Kies berechnet, zu welchem Zwecke eine besondere Wasserbestimmung für das Durchschnittsmuster vorgenommen wird.

2. Schwefel[2]. Es kommt zunächst darauf an, ob man den Gesamtschwefel oder den durch Königswasser aufschließbaren oder endlich den durch Erhitzen im Luftstrome austreibbaren Schwefel bestimmen will. Im ersteren Falle erhält man auch den Schwefel des etwa

[1]) Vgl. Lunges Sodaindustrie, 3. Aufl., I, 27 ff.

[2]) In den letzten Jahren ist über die gravimetrische Analyse von Schwefelkies eine größere Anzahl von Arbeiten erschienen, von denen die wichtigsten hervorgehoben sein sollen: Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 913, 949; 1904; **18**, 449, 1656; 1905; **19**, 1854; 1906; Lunge und Stierlin, ebenda, **18**, 1921;

vorhandenen Schwerspats und Bleiglanzes, welcher für die Erzeugung von schwefliger Säure nutzlos ist. Aus diesem Grunde, dann aber auch wegen der sicheren und schnellen Arbeit und wegen der Vermeidung des (die Platintiegel sehr angreifenden) Schmelzens wird fast allgemein die nasse Aufschließung vorgezogen in der ihr durch Lunge gegebenen Form, welche durch das „Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie" den Rang einer maßgebenden Entscheidungsmethode erhalten hat und beim Ankauf und Verkauf allgemein angewendet wird.

Die dritte Klasse von Methoden, bei der der austreibbare Schwefel bestimmt wird, fällt mit den bei Gasschwefel (S. 320) beschriebenen Verfahren zusammen; sie wird bei Schwefelkies in der Regel nicht angewendet.

Zur Vorbereitung jeder Art von Aufschließung dient feinstes Pulverisieren im Stahl- und darauf im Achatmörser (nicht in Porzellanmörsern, welche dabei ganz merkliche Mengen von Substanz an das Muster abgeben) und Beuteln des gesamten Musters, ohne Rückstand abzuscheiden, durch feinste Müllergaze.

Nasse Aufschließung und Chlorbaryumfällung. Das von Lunge (Zeitschr. f. anal. Chem. **19**, 419; 1881; Zeitschr. f. angew. Chem. **2**, 473; 1889), Hintz und Weber (Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 31; 1906), H. S. Pattinson (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 7; 1905), Lunge und Stierlin (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1921; 1905) ausgebildete Verfahren der Schwefelkiesanalyse durch nasse Aufschließung ist folgendes.

Man behandelt etwa 0,5 g des feinstgepulverten und gebeutelten Kieses mit ca. 10 ccm einer Mischung von 3 Volum Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewicht und 1 Volum rauchender Salzsäure (beide auf völlige Abwesenheit von Schwefelsäure zu prüfen), unter Vermeidung alles Spritzens und mit gelegentlicher Erwärmung (vgl. S. 25). In seltenen Ausnahmefällen wird etwas freier Schwefel ausgeschieden, den man durch vorsichtigen Zusatz einer Messerspitze von chlorsaurem Kali zur Oxydation bringen kann. Man verdampft im Wasserbad zur Trocknis, wiederholt dies nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (wobei keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen sollen), erwärmt den Rück-

1905; Hintz und Weber, Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 31; 1906; H. S. Pattinson, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 7; 1905; J. Pattinson und Dunn, ebenda **24**, 10; 1905; Silberberger, Ber. **36**, 2755; 1903; Monatsh. f. Chem. **25**, 220; 1904; Dennstedt, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1134; 1905; Dennstedt und Haßler, ebenda **18**, 1563, 1903; 1905; **19**, 1668; 1906; Gyzander, Chem. News **93**, 213; 1906. Über die störenden Einflüsse von Säuren und Salzen bei der Baryumsulfatfällung sei auf die Abhandlungen von Richards und Parker, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8**, 413; 1895; Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 949; 1904; Silberberger (s. o.); Hintz und Weber (s. o.); Lunge und Stierlin (s. o.); Hulett und Duschak, Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 196; 1904; Graham, Journ. Franklin-Instit. **159**, 441; 1905; Chem. Zentralbl. **1905**, II, 354; Folin, Journ. of Biolog. Chem. **1**, 131; 1906; Chem. Zentralbl. **1906**, I, 872; Ruppin, Chem.-Ztg. **33**, 17; 1909; Sacher, ebenda **33**, 218; 1909 verwiesen.

stand mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure, bis alles außer der Gangart in Lösung gegangen ist, setzt ca. 1 ccm konzentrierte Salzsäure und 100 ccm heißes Wasser zu, filtriert durch ein kleines Filter und wäscht heiß aus. Den unlöslichen Rückstand kann man trocknen, glühen und wägen; er kann neben Kieselsäure und Silikaten auch die Sulfate von Baryum, Blei, möglicherweise auch Calcium enthalten, deren Schwefelsäure, weil völlig unnütz, absichtlich vernachlässigt wird. Bei geringeren Mengen von Rückstand braucht man ihn gar nicht abzufiltrieren und schreitet sofort zur Fällung mit Ammoniak.

Das Filtrat mit den Waschwässern wird zur Entfernung des Eisens mit Ammoniak (spez. Gew. 0,91) neutralisiert, noch 5 ccm dieser Ammoniakflüssigkeit im Überschuß zugesetzt und die Flüssigkeit 10—15 Minuten auf 60—70° erwärmt, aber nicht zum Kochen erhitzt; sie muß noch immer ganz deutlich nach NH_3 riechen (andernfalls enthält der Niederschlag etwas basisches Ferrisulfat). Das Eisenhydroxyd wird nun abfiltriert und ausgewaschen. Man kann dies in kurzer Zeit (½ bis 1 Stunde) beendigen, wenn man folgende Vorsichtsmaßregeln anwendet: 1. Heißes Filtrieren und Auswaschen auf dem Filter mit heißem Wasser, unter Vermeidung von Kanälen im Niederschlage in der Weise, daß der ganze Niederschlag jedesmal mittels der Spritzflasche gründlich aufgerührt wird (bei Dekantieren würde zuviel Waschwasser entstehen). 2. Anwendung eines hinreichend dichten, aber schnell filtrierenden Papieres. 3. Anwendung von genau richtig konstruierten Trichtern im Winkel von 60°, deren Rohr von der Flüssigkeit vollkommen erfüllt wird.

Man wäscht aus, bis ca. 1 ccm des Waschwassers bei Zusatz von Chlorbaryum auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird. In irgend zweifelhaften Fällen ist es rätlich, sich später von der völligen Abwesenheit basischer Sulfate zu überzeugen, indem man den Eisenhydroxydniederschlag trocknet, mit etwas reiner Soda schmilzt und die wäßrige Lösung der Schmelze auf Schwefelsäure prüft[1]). Filtrat und Waschwasser zusammen sollten das Volum von 300 ccm nicht übersteigen und sind andernfalls durch Abdampfen zu konzentrieren. Man neutralisiert mit reiner Salzsäure bis zur Rötung von Methylorange, setzt noch 1 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt zum vollen Kochen,

---

[1]) Hunderte von Kontrollproben der im Texte beschriebenen Art haben gezeigt, daß selbst Anfänger nach den oben gegebenen Anweisungen fast immer schwefelsäurefreies Eisenhydroxyd erhalten, und bei Geübteren ist dies stets der Fall. Küster und Thiel (Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 97; 1899; ferner **22**, 424; 1900), die irrigerweise annehmen, daß man das Eisenhydroxyd nicht vollständig durch Auswaschen von Schwefelsäure befreien könne, schlagen statt dessen vor, die Fällung mit Chlorbaryum ohne Abfiltrieren des Eisenhydroxyds vorzunehmen und das letztere nachträglich durch mehrstündige Digestion mit Salzsäure aufzulösen; oder aber durch Zusatz größerer Mengen von Ammoniumoxalat die Fällung des Eisens überhaupt zu verhindern. Beide Methoden erfordern viel mehr Zeit als die im Text beschriebene, ohne irgendeinen Gewinn an Genauigkeit (vgl. Lunge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 454; 1899, und Herting, Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 274; 1899; auch Chem.-Ztg. **23**, 768; 1899).

entfernt die Lampe und gießt eine vorher ebenfalls zum Kochen erhitzte Lösung von Chlorbaryum[1]) schnell in einem Gusse hinzu (hierdurch entsteht allerdings ein kleiner Fehler durch Mitreißen von Chlorbaryum in den Niederschlag, der aber den entgegengesetzten Fehler des Mitreißens von Ammonsulfat und der nicht völligen Unlöslichkeit des Baryumsulfats in der sauren und salmiakhaltigen Flüssigkeit gerade kompensiert, s. später). Bei einer 10 proz. $BaCl_2$-Lösung wird man auf $\frac{1}{2}$ g Pyrit mit 20 ccm stets mehr als ausreichen, die man in einem mit Marke versehenen Reagierzylinder abmißt und gleich darin erhitzt. Ein größerer Überschuß von $BaCl_2$ muß vermieden werden, weil sonst die Resultate zu hoch ausfallen. Nach dem Fällen läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, worauf die Flüssigkeit sich völlig geklärt haben soll und sofort noch heiß behandelt werden kann, ohne daß man, wie früher vorgeschrieben, erst einige Stunden zu warten braucht. Das Klare wird möglichst gut durch ein Filter dekantiert und 100 ccm siedendes Wasser auf den Niederschlag gegossen und umgerührt, worauf schon nach 2—3 Minuten die Flüssigkeit sich wieder abgeklärt hat und dekantiert werden kann. Man wiederholt das Übergießen mit siedendem Wasser und Dekantieren 3 bis 4mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert, spritzt den Niederschlag auf das Filter, trocknet und glüht ihn. Er soll völlig weiß sein und nicht zusammenbacken. Man verbrennt entweder das vom Niederschlag getrennte Filter in der Platinspirale, oder Niederschlag mit Filter zusammen feucht im Platintiegel. Im letzteren Falle muß man das entstandene BaS durch mäßiges Glühen im schief liegenden Tiegel in $BaSO_4$ umwandeln[2]). 1 Teil desselben ist = 0,1374 Teile Schwefel.

Bei einiger Übung wird das Gesamtvolum der Flüssigkeit bis zur Fällung mit Chlorbaryum nicht 300 ccm übersteigen, so daß Eindampfen vor der Fällung nicht erforderlich ist. Muß man dies doch ausführen, so geschehe es im Wasserbad oder sonstwie in der Art, daß die schwefelhaltigen Flammengase die Flüssigkeit nicht verunreinigen können, z. B. auf einer Asbest- oder Aluminiumplatte.

Schäfer (Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 145; 1906) beschreibt die Aufschließung von Pyriten im Chlorstrom.

Andere Methoden zur Entfernung des Eisens beschreiben Heidenreich (Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 233; 1899) und Herting und Lehnhardt (Chem.-Ztg. **23**, 768; 1899).

---

[1]) Nach J. Pattinson und Dunn (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 10; 1905) enthält das im Handel als reines Baryumchlorid verkaufte Produkt häufig lösliche Schwefelverbindungen.

[2]) De Koninck (Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1458) und Pellet (ebenda **1907**, II, 183) befürworten die nasse Veraschung des Filters bei niederer Temperatur im offenen Tiegel und stärkeres Erhitzen des Niederschlags nach vollzogener Veraschung. Die Befürchtung Truchots (Chem. Zentralbl. **1907**, II, 634), wonach eine Reduktion zu Baryumsulfid eintreten könnte, ist grundlos. Im übrigen ließe sich dieses durch Befeuchten mit Salpeterschwefelsäure und Abrauchen dieser in Baryumsulfat überführen.

Die Ausfällung des Eisens geschieht, weil dieses sonst eine Baryumeisensulfatverbindung in den Barytniederschlag bringt, die beim Glühen einen Teil der Schwefelsäure abgibt[1]). Der hierdurch entstehende Fehler kann bei der wirklichen Pyritanalyse höchstens ½ Proz. betragen, wird aber durch Ausfällung des Eisens nach S. 324 beseitigt.

Gyzander (Chem. News **93**, 213; 1906) reduziert nach dem Aufschließen des Pyrits und Eindampfen mit Salzsäure das Eisenoxydsalz mit salzsaurem Hydroxylamin bis zur Farblosigkeit, filtriert, wäscht mit heißem Wasser und fällt heiß mit Chlorbaryum.

Fehlerquellen der Chlorbaryum-Methode. Durch die S. 322 Fußnote 2 zitierten Untersuchungen ist erwiesen worden, daß bei Gegenwart der Salze von Ammonium, Kalium und Natrium eine beträchtliche Löslichkeitssteigerung von Baryumsulfat eintritt, daß aber nebenher auch die Sulfate dieser Basen, entweder durch Adsorption oder Komplexsalzbildung in den Baryumsulfatniederschlag eingehen, wodurch die Wägung stets zu niedrige Resultate für Schwefel ergibt. Andererseits erfolgt durch Okklusion oder durch Komplexsalzbildung ein Mitreißen von Baryumchlorid durch den entstehenden Baryumsulfatniederschlag, wobei der Betrag des mitgerissenen Baryumchlorids um so größer ist, je schneller die Fällung erfolgt. Dieser Umstand, allein berücksichtigt, würde ein zu hohes Resultat für Schwefel bedingen. Die verschiedenen Fehler werden aber so gut wie vollständig gegeneinander kompensiert, wenn die Fällung des Baryumsulfatniederschlages nicht durch langsamen Zusatz, sondern nach Hintz und Weber, wie oben (S. 325) angegeben, in einem Gusse bewirkt wird. Man kompensiert die beiden Fehlerquellen durch diese Arbeitsweise, und man erhält schon bei der Wägung des rohen Baryumsulfatniederschlages ohne alle Korrektionen richtige Resultate.

Diese Vorschrift des Zusatzes von Chlorbaryum in einem Gusse ist nach Lunge und Stierlin (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1921; 1905; s. dagegen die Angaben von Thiel Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 443; 1900; **36**, 85; 1903 und Silberberger l. c. auch bei der Analyse von stark zinkhaltigen Pyriten sehr gut anwendbar und führt zu genauen Resultaten. Auch bei der Analyse stark kupferhaltiger Pyrite hält das nach Lunge gefällte Eisenhydroxyd keine basisches Ferrisulfat zurück.

Nach Ruppin (Chem.-Ztg. **33**, 17; 1909) solle man richtige Werte für Schwefel und chlorbaryumfreie Baryumsulfatniederschläge erhalten, wenn man die Fällung mit Chlorbaryum in natriumbicarbonatalkalischer Lösung vornehme und nachträglich ansäure.

Andere Aufschließungsmethoden. Weniger empfehlenswert als die oben beschriebene Art der Aufschließung von Schwefelkies, weil dabei leicht Schwefelabscheidung eintritt, ist die An-

[1]) Vgl. Jannasch und Richards, Journ. f. prakt. Chem. (2), **39**, 321; 1889. Berichtigung derselben infolge Lunges Reklamation, ebenda **40**, 236; 1889. Ferner Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 473; 1889.

wendung von rauchender Salpetersäure oder von Salzsäure und chlorsaurem Kali (Noaillon, Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 351; 1897, empfiehlt chlorsaures Natron) oder von mit Brom gesättigter Salzsäure.

Von den trockenen Aufschließungsmethoden ist vielleicht die genaueste, aber etwas langwierige, diejenige von Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. **16**, 335; 1877). Man schmilzt 0,5 g Kies mit 10 g eines Gemisches von 2 Teilen Soda und 1 Teil Kaliumnitrat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, fällt aus der Lösung das Blei durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert, kocht den Rückstand mit Sodalösung, filtriert, wäscht heiß aus, säuert die vereinigten Lösungen mit Salzsäure an, dampft zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, fällt mit Chlorbaryum und reinigt schließlich das geglühte Baryumsulfat durch Auskochen mit Salzsäure. (Dieses sehr umständliche Verfahren ist in dem Freseniusschen Laboratorium selbst mit dem oben S. 323 angegebenen vertauscht worden.)

Die anderen trockenen Verfahren dienen meist nur zur Bestimmung des Schwefels in Abbränden (s. u.) oder zu vorläufigen Proben von Schwefelkies oder auch zur Analyse von eigentlichen Kupferkiesen, für die die nasse Methode weniger gut ist, während die letztere für die nur ca. 4 Proz. Kupfer haltenden spanischen Kiese immer noch die beste ist. In Freiberg schmilzt man 1 g Kiespulver mit 2 g Soda und 2 g Salpeter im rotglühenden Muffelofen, löst in heißem Wasser, filtriert in überschüssige Salzsäure hinein und titriert mit Chlorbaryumlösung nach Wildensteins Methode (s. u.). Böckmann bringt 0,5 g des Kieses mit 25 g einer Mischung von 6 Teilen Natriumcarbonat und 1 T. Kaliumchlorat unter allmählicher Erhitzung bis zum Schmelzen, bis keine Sauerstoffentwicklung mehr auftritt, laugt aus und fällt mit Chlorbaryum. Nach Treadwell ist diese Methode der von Fresenius gleichwertig. Sie wird wohl immer nur für den Schwefelgehalt der Abbrände benutzt (vgl. bei diesen).

Nach Lunge und Stierlin (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 25; 1906) kann man Pyrite nach der später bei der Analyse von Zinkblende (s. d.) genauer zu beschreibenden Methode für orientierende Analysen hinlänglich genau und rasch untersuchen, indem man 0,3206 g Pyrit mit 2,000 g Natriumbicarbonat, 2 g Kaliumchlorat und 2—3 g Eisenoxyd im Nickeltiegel allmählich erhitzt und nach dem Auslaugen und Zusatz neutraler Kochsalzlösung das unverbrauchte Natriumcarbonat mit Salzsäure und Methylorange zurücktitriert. Ohne Zusatz von Kaliumchlorat werden viel zu niedrige Resultate erhalten.

Die beste trockene Aufschließungsmethode scheint diejenige mit Natriumsuperoxyd zu sein, die z. B. von Hempel, Höhnel und Glaser (Chem.-Ztg. **18**, 1448; 1894) empfohlen wird. List (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 414; 1903) empfiehlt folgende Vereinfachung einer von Fournier angegebenen Arbeitsweise. Man mischt 0,5 g feinstgepulverten Kies (oder Abbrand) innig mit 5—6 g gepulvertem Natrium-

superoxyd in einem schmiedeeisernen Tiegel, den man bedeckt und mit der Bunsenflamme leicht erhitzt. Bald beginnt die Reaktion, die in einer Minute beendigt ist. Sowie die Masse geschmolzen ist, entfernt man die Flamme, taucht den Tiegel in 150—200 ccm erwärmtes Wasser, worauf sich die Schmelze sofort löst, spült den Tiegel ab, neutralisiert annähernd mit 10 ccm konz. Salzsäure, filtriert von dem unlöslich gebliebenen Eisenoxyd ab, wäscht dieses nach der von Lunge gegebenen Vorschrift (S. 324) aus und fällt das Baryumsulfat ebenso wie dort. Bei Abwesenheit der Sulfate von Blei oder alkalischen Erden stimmt nach List das Resultat mit Lunges nasser Methode. Der billige Eisentiegel hält über 50 Schmelzen aus.

Parr (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 764; 1908) führt die Schwefelbestimmung mit Natriumsuperoxyd in der Parrschen Bombe (S. 308) aus, indem er 0,25 g Pyrit mit einer Mischung von 10 g Natriumsuperoxyd, 0,5 g Kaliumchlorat und 0,5 g Benzoesäure oxydiert und die Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt.

Clark (Journ. Soc. Chem. Ind. **4**, 329, 724; 1885) erhitzt mit Natriumbicarbonat und Magnesia und bestimmt die entstehende Schwefelsäure durch Gewichtsanalyse. Fahlberg und Iles (Ber. **11**, 1187; 1878) schmelzen im Silbertiegel mit großem Überschuß von Kalihydrat.

Ebaugh und Sprague (Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1475; 1907) erhitzen zur Schwefelbestimmung in Pyrit, Speise, Flugstaub 0,5 g der Substanz mit soviel eines innigen Gemenges aus 1 Teil trockener Soda und 4 Teilen Zinkoxyd, daß mindestens doppelt soviel Soda vorhanden ist, als der vorhandene Schwefel zur Bildung von Natriumsulfat erfordern würde. Die in einer Porzellanschale befindliche und mit dem Reagens bedeckte Mischung wird in einer Muffel 15—20 Minuten zur Rotglut erhitzt, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, aufgekocht, filtriert und nach dem Filtrieren und Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Die in Lunges Laboratorium durchgeführte Nachprüfung ergab für Pyrit stets zu niedrige Zahlen für Schwefel, hingegen ist diese Methode empfehlenswert für Schwefelbestimmung in Kiesabbränden.

Von den Methoden, welche die Bestimmung des nutzbaren Schwefels bezwecken, d. h. dessen, der beim Rösten in SO_2 umgesetzt wird, ist diejenige von Zulkowsky schon bei Gasschwefel beschrieben worden (S. 320). Schon früher waren ähnliche Methoden vorgeschlagen worden von Mixter (Amer. Chem. Journ. **2**, 396; 1880), Brügelmann (Zeitschr. f. anal. Chem. **12**, 32; 1873), Sauer (**15**, 175; 1876); später von Jannasch (Journ. prakt. Chem. (2), **40**, 239; 1889 und **41**, 566; 1890).

Eine der Methode von Zulkowsky ähnliche Bestimmungsmethode ist von Dennstedt und Haßler (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1134, 1562; 1905 und **19**, 1668; 1906) angegeben worden, die sich durch Verwendung von festen Absorptionsmitteln für das gebildete Schwefeltrioxyd charakterisiert. Der feingepulverte Pyrit wird in

einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohr mit doppelter Sauerstoffzuführung (s. Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 517; 1906) bis an die schon glühende Platinlocke herausgeschoben und nun im lebhaften Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennung ist bei doppelter Sauerstoffzuführung in einer halben Stunde beendet. Die Absorption der Oxyde des Schwefels geschieht durch vier mit Bleisuperoxyd[1]) oder weit besser mit calcinierter Soda gefüllte Schiffchen, die auf 300°, bei Soda bis 400° erhitzt werden. Am Ende des Apparates legt man etwas verdünnte Sodalösung vor, um die Stärke des Gasstromes beobachten zu können.

Nachdem der Schwefel verbrannt ist, glüht man den Rückstand noch einmal kräftig durch, trotzdem bleiben in ihm noch 0,2—0,4 Proz. Schwefel zurück. Der Rückstand wird mit Salzsäure extrahiert, aus der Lösung wie bei L u n g e (S. 324) das Eisen entfernt und mit der Hauptmenge der übrigen Lösung vereinigt. Diese erhält man folgendermaßen: Hat man Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel verwendet, so schüttet man den Inhalt der Schiffchen in einen Meßzylinder von 200 ccm, erwärmt die leeren Schiffchen mehreremale in Reagensgläsern mit 5 proz. Sodalösung und gibt die Flüssigkeit in den Zylinder. Man füllt auf 200 ccm auf, schüttelt kräftig um und filtriert einen aliquoten Teil, etwa 190 ccm, ab. Der Rückstand im Verbrennungsschiffchen wird in Salzsäure gelöst, das Eisen mit Ammoniak gefällt, ebenfalls in einen Meßzylinder filtriert, das „Spülwasser", womit man unbedingt das Verbrennungs- und Einsatzrohr ausgespült hat, hinzugefügt, umgeschüttelt und das Volumen abgelesen. Von dieser Lösung wird zu der Sodalösung (190 ccm) die proportional entsprechende Menge hinzugegeben, mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt.

Benutzt man zur Absorption calcinierte Soda, so braucht der Inhalt der Schiffchen nur in Wasser gelöst zu werden. Mit dieser Lösung wird die Sodalösung vereinigt, welche zum Auskochen des Rückstandes verwendet wurde. Nur wenn der Pyrit bleihaltig ist, muß der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht werden, weil man sonst den an Blei gebundenen Schwefel als nutzbaren Schwefel finden würde. Diese Methoden werden für Schwefelkies wenig in der Praxis angewendet, haben aber ihren Nutzen für gemischte Kiese u. dgl.

Eine andere Klasse von Methoden beruht auf der Reduktion des FeS_2 zu FeS, welches dann durch Salzsäure zersetzt wird, wobei man den entweichenden Schwefelwasserstoff in Jodlösung leitet und durch Rücktitrierung derselben bestimmt. Solche Methoden werden beschrieben von G r ä g e r (Dinglers pol. Journ. **248**, 53; 1883), T r e a d w e l l (Ber. **24**, 1937; 1891; **25**, 2377; 1892); E l i a s b e r g (Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 240; 1889).

H a ß r e i d t e r und P. v a n Z u y l e n (Bull. Soc. chim. de Belgique **18**, 413; 1904, Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1433) verwenden folgende Methode, die zur Bestimmung von Sulfiden bei Gegenwart

[1]) Auch aus renommierten Fabriken bezogene Präparate sind oft schwefelsäurehaltig.

von Eisenoxyd und Sulfaten brauchbar sein soll. Die feingepulverte Substanz wird zur Überführung der Ferri- in die Ferrostufe mit Zinnchlorürsalzsäure behandelt. Die so erhaltene Lösung wird in einem Kolben, der einerseits mit einem Kohlensäureapparat, andererseits mit einem mit Bromsalzsäure gefüllten Zehnkugelrohr in Verbindung steht, mit Salzsäure bei Gegenwart von Zinnpulver oder dünnen Zinngranalien versetzt und erhitzt. Man kocht den Inhalt des Kolbens, der mit einem vertikalen Kühler versehen ist, 15—30 Minuten, leitet die entstandenen Gase mittels des Kohlendioxydstroms in das Zehnkugelrohr, sammelt dessen Inhalt in ein Becherglas, erhitzt zur vollständigen Austreibung des Broms und fällt mit Baryumchlorid. Scheidet sich im Zehnkugelrohr freier Schwefel aus, so oxydiert man ihn in der Kälte mit Brom und Kaliumchlorat zu Schwefelsäure. Die Gegenwart von Kupfer ist unschädlich.

Die Bestimmung der in allen diesen Fällen gebildeten Schwefelsäure erfolgt für alle genaueren Zwecke durch Fällung mit Chlorbaryum auf gewichtsanalytischem Wege (S. 325).

Fällung des Schwefels als Strontiumsulfat. Nur Silberberger (Ber. **36**, 2755, 4259; 1903, Monatsh. f. Chemie **25**, 220; 1904) will die Gewichtsanalyse durch Chlorbaryum abschaffen. Er fällt die Schwefelsäure durch Strontiumchlorid in alkoholischer Lösung, wodurch chlor- und eisenfreie Niederschläge erhalten werden sollen, weshalb er die Methode namentlich für Pyritanalysen empfiehlt an Stelle der sonst üblichen. Die Nachprüfung dieser Methode durch Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 913, 949; 1904) und der Mitglieder der 9. Unterkommission der Internationalen Analysenkommission (s. Lunge, ebenda **18**, 449; 1905) hat ergeben, daß die Methode von Silberberger zu verwerfen sei. Als Übelstände dieser Methode sind zu bezeichnen: Trübes Durchgehen der Waschflüssigkeiten, äußerst langsames Filtrieren, unangenehmes Verhalten des Strontiumsulfats beim Glühen, großer Verbrauch an Alkohol.

Maßanalytische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure. Es sind viele Methoden vorgeschlagen worden, um die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure durch Einführung der Maßanalyse zu beschleunigen, aber die letztere erreicht (trotz der gegenteiligen Behauptung von Teschemacher und Smith, Chem. News **24**, 61, 66; 1871; vergl. auch ebenda S. 140) durchaus nicht die Genauigkeit der Gewichtsanalyse[1]), und auch die Zeitersparnis ist, wenn nicht viele Bestimmungen nebeneinander vorgenommen werden müssen, keine erhebliche. Es seien hier die wichtigeren maßanalytischen Methoden für Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure im Zusammenhange aufgeführt,

[1]) Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat ist allerdings keineswegs eine der genauesten analytischen Operationen und kann trotz aller Kautelen Fehler bis zu $^1/_{500}$ des Betrages ergeben, also das Mehrfache wie z. B. bei der Chlorbestimmung als Ag Cl.

obgleich sie gerade bei der Schwefelkiesanalyse am wenigsten am Platze sind.

Wildenstein (Zeitschr. f. anal. Chem. **1**, 432; 1862) titriert mit Normalchlorbaryum und ermittelt den Endpunkt durch Prüfung einer kleinen abfiltrierten Probe. (Über die hierzu verwendete Vorrichtung s. 5. Aufl. dieses Werkes S. 279).

Tarugi und Bianchi (Gaz. chim. ital. **36**, I, 347; 1906, Chem. Zentralbl. **1906**, II, 708) beschreiben ein rasch auszuführendes Verfahren zur Bestimmung der Sulfate und der Baryumsalze. Es beruht auf der Beobachtung, daß, wenn man ein Sulfat mittels Chlorbaryum fällt und dann die trübe Flüssigkeit mittels eines geeigneten Druckes durch ein Rohr von engem Durchmesser aufsteigen läßt, fast sofort eine Klärung der Flüssigkeit eintritt, so daß man eine Probe entnehmen und mit Ba Cl_2 prüfen kann.

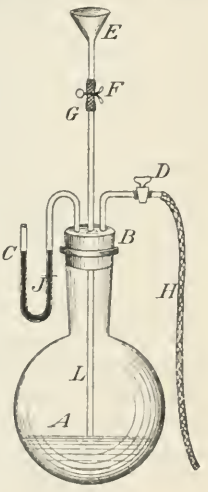


Fig. 129.

Die Analyse wird in dem Apparate (Fig. 129) durchgeführt. Der Kolben *A* (Inhalt ca. 300 ccm) ist durch einen Propfen *B* verschlossen, durch den ein U-Rohr *C*, als Quecksilbermanometer dienend, ein etwa 30 ccm fassendes Glasrohr *L* mit einem inneren Duchmesser von 5 mm und ein Glasrohr mit Hahn *D* und Gummischlauch *H* zum Saugen, geführt sind. Das Rohr *L* bleibt wenigstens 2 cm vom Boden des Kolben *A* entfernt und ist etwa 5 cm über *B* mittels Gummischlauch *G* und Klemme *F* mit einem möglichst gleichkalibrigen Trichter *E* verbunden. Man versetzt nun die mit H Cl oder H NO_3 angesäuerte Lösung des Sulfats in *A* durch *E* aus einer graduierten Bürette mit $^1/_{10}$ N.-Chlorbaryumlösung, wäscht mit Wasser nach, so daß *L* in die Flüssigkeit taucht, läßt mittels des Gummischlauches *H* die Flüssigkeit in *L* bis wenigstens nach *F* ansteigen, saugt dann etwas Luft durch und mischt auf diese Weise gut. Man erhitzt dann bei geschlossenem Hahne *D* und Klemme *F* die Flüssigkeit auf 60—70°, wobei das Manometer *C* den entstandenen Druck anzeigt. Wenn derselbe genügt, die Flüssigkeit in *L* aufsteigen zu lassen, öffnet man allmählich *F* und schließt wieder, wenn die Flüssigkeit bis nahe an *G* herangekommen ist. Nach einigen Augenblicken zeigt sich die Flüssigkeit im Rohre *L* in einer Zone von 2—3 cm ganz klar. Man läßt von dieser klaren Flüssigkeit 2—3 ccm in den Trichter *E* treten, stellt mittels *D* im Kolben wieder Gleichgewicht her und prüft die klare Flüssigkeit mit einem Tropfen titrierter Chlorbaryumlösung, ob die Fällung vollständig ist. Bei eintretender Trübung verfährt man unter Zusatz von Ba Cl_2-Lösung wie vorher. Lang und Allen (Journ. Chem. Soc. **91**, 1370; 1907) beschreiben das gleiche Verfahren.

Wilsing (Chem. Ind. **9**, 25; 1886) setzt zu der mittels Phenol-

phtalein genau neutralisierten Lösung eines Sulfates, die in einer Porzellanschale kocht, eine 4 proz. $BaCl_2$-Lösung von bekanntem Gehalt sowie etwas Phenolphtalein und titriert mit 2 proz. Sodalösung auf rot. Die verbrauchte Soda ist das Maß für den verbrauchten Überschuß an Chlorbaryum.

Über ähnliche Methoden von Carl Mohr u. a. vgl. Mohr-Classen, 7. Aufl., S. 150 und 151, Knöfler, ebenda S. 154 (Liebigs Ann. **230**, 360; 1885); Mohnhaupt (Chem.-Ztg. **28**, 1125; 1904); Blacher und Koerber (ebenda **29**, 722; 1905).

Wildenstein (Zeitschr. f. anal. Chem. **1**, 323; 1862) fällt die schwefelsaure Lösung mit Chlorbaryum und titriert den Überschuß, wenn die Lösung neutral ist, direkt, wenn sie sauer ist, nach vorherigem Zusatze von kohlensäurefreiem Ammoniak bis zum schwachen Vorwalten, durch neutrales Kaliumchromat zurück. Sobald letzteres mit einem Tropfen im Überschuß ist, zeigt die dadurch bedingte Gelbfärbung den Endpunkt an.

Andrews (Amer. Chem. Journ. **11**, 567; 1888; Chem.-Ztg. **13**, Rep. 39; 1889) fällt in einer annähernd neutralen kochenden Lösung die Sulfate (mit höchstens 2 Proz. SO_3) durch einen Überschuß einer salzsauren Lösung von Baryumchromat; den Überschuß des Fällungsmittels nimmt man im Kochen durch Zusatz von Ammoniak oder Kreide fort, filtriert, wäseht heiß aus, kühlt das Filtrat (welches das dem angewendeten Sulfat entsprechende Alkalichromat enthält) ab, setzt konzentrierte Salzsäure hinzu, dann Jodkalium und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Wenn Eisen-, Nickel- oder Zinksalze anwesend sind, darf man nicht mit Kreide neutralisieren, da sonst unlösliche Chromate entstehen und zu wenig Schwefelsäure gefunden wird. In solchen Fällen muß mit Ammoniak neutralisiert werden. Neuerdings (Amer. Chem. Journ. **32**, 467; 1905, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1269; 1905) empfiehlt Andrews statt der Salzsäure, welche allmählich durch Chromsäure oxydiert wird, Trichloressigsäure zu verwenden. Nach Reuter (Chem.-Ztg. **22**, 357; 1898) soll man nur 5 ccm konzentrierte Salzsäure zusetzen, nach Zusatz des KJ 5 Minuten warten, das Becherglas inzwischen bedeckt halten und einen Kohlensäurestrom über die Oberfläche der Flüssigkeit leiten. (Die dort angegebenen Beleganalysen zeigen keinen sehr hohen Grad von Genauigkeit.)

Marboutin und Moulinié (Chem. Zentralbl. **1898**, I, 218) beschreiben ein ähnliches Verfahren, das genau äquivalente Lösungen von $BaCl_2$ und K_2CrO_4 erfordert. Man fällt die Schwefelsäure in saurer Lösung durch überschüssiges Chlorbaryum, schlägt das nicht verbundene $BaCl_2$ durch überschüssige Lösung von Kaliumchromat nieder und mißt den Überschuß des letzteren durch Arsen- und Jodlösung. Fast genau dasselbe empfehlen Telle (ebenda S. 793) und Scholtz (Arch. der Pharm. **243**, 667; 1905, Chem. Zentralbl. **1906**, I, 498). Nach Scholtz ist die ursprüngliche Methode von Wildenstein (s. o.) deshalb ungenau, weil zwischen $BaSO_4$ und K_2CrO_4

eine umkehrbare Reaktion nach: $BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2SO_4$ stattfindet. Entzieht man aber das Baryumsulfat der Einwirkung des Kaliumchromats, dann werden die Resultate einwandsfrei. Die Lösung des Sulfats wird in einem 150 ccm-Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, die heiße Lösung mit 50 ccm Baryumchloridlösung (8,1456 $BaCl_2 . 2H_2O$ im Liter) versetzt, das Gemisch noch einige Zeit auf das Wasserbad gestellt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. (Bei den Filtrationen sind die zuerst durch das Filter laufenden Tropfen wegen stattgefundener Adsorption wegzuschütten.) Vom Filtrat pipettiert man 100 ccm ab, versetzt sie mit 50 ccm Kaliumchromatlösung (6.4086 g $KrCrO_4$ im Liter), filtriert wiederum durch ein trockenes Filter, hebt 100 ccm des Filtrates ab, gibt 10 ccm 10 proz. Jodkaliumlösung und 10 ccm 15 proz. Salzsäure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod durch $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung zurück. Der Gehalt der ursprünglichen Lösung an SO_4 berechnet sich nach der Formel: $g\,SO_4 = (2{,}25\,a - 25) \times 0{,}0032$, wobei a die Anzahl der verbrauchten ccm Thiosulfatlösung bezeichnet.

Großmann (Chem. News **41**, 114; 1880; Ber. **13**, 824; 1880) setzt die neutrale Lösung der Sulfate mit Barythydrat um, filtriert die Hälfte ab, fällt den Überschuß von Baryt mit Kohlensäure aus, kocht auf, läßt erkalten, verdünnt auf 500 ccm, entnimmt die Hälfte der klaren Flüssigkeit und titriert mit Normalsäure aus. Bei Anwendung von $^1/_2$ Äq. $Na_2SO_4 = 3{,}552$ g entspricht die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_1$ N.-Salzsäure $\times 8$ dem Gehalt an Na_2SO_4 in Prozent; doch muß man davon zur Korrektur für das Volum des Barytniederschlages 0,4 Proz. abziehen. Schließlich bleibt aber noch ein konstanter Verlust von 1,3 Proz., dessen Ursache nicht aufgefunden werden konnte, und den man ebenfalls in Rechnung ziehen muß (was die Verwendung dieses Verfahrens für irgend genauere Zwecke ausschließt).

Nikaido (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 774; 1902) fällt das Sulfat in alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Bleinitrat unter Anwendung von Jodkalium als Indikator. Die Methode ist nur in bestimmten Fällen anwendbar.

Riegler (Zeitschr. f. anal. Chem. **41**, 17; 1902) fällt das Sulfat mit einer bekannten Menge Chlorbaryum, behandelt mit Jodsäurelösung, filtriert das Baryumjodat ab und bestimmt zur Ermittelung des Baryums im Azotometer den damit durch Zusatz von Hydrazinsulfat entwickelten Stickstoff.

Benzidin-Methode. Neuerdings interessieren die auf die Anwendung des Benzidins, das von Vanbel (Zeitschr. f. anal. Chem. **35**, 821; 1896) dafür zuerst in Aussicht genommen wurde, gegründeten Methoden[1]). Wolf J. Müller (Ber. **35**, 1587; 1902)

[1]) Über die Bestimmung von Schwefelsäure mit Benzidin siehe Couturier (Dissertation Tübingen 1897); W. Müller (Ber. **35**, 1587; 1902; Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 653, 1017; 1903); Müller und Durkes (Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 477; 1903); Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 617, 818; 1903;

hat gefunden, daß man gebundene Schwefelsäure durch in ziemlich großem Überschusse zugesetztes Benzidinchlorhydrat quantitativ ausfällen kann, dessen Überschuß man dann direkt mit Alkalien zurücktitrieren kann, weil das Benzidin eine sehr schwache Base, also das salzsaure Salz sehr stark hydrolytisch dissoziiert ist und das H Cl darin durch Phenolphtalein wie freies H Cl angezeigt wird. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$R_2SO_4 + C_{12}H_8(NH_2)_2\,2\,HCl = 2\,RCl + C_{12}H_8(NH_2)_2 . H_2SO_4.$$

Man verwendet eine Lösung von ca. 30 g Benzidinchlorhydrat im Liter, deren Titer gegen Barytwasser oder Natronlauge[1]) mit Normalsäure und Phenolphtalein festgestellt worden ist. Die Umsetzung geschieht in einem 250 ccm-Kolben in der Wärme, da das ausgeschiedene Sulfat in der Kälte etwas Chlorhydrat mitreißt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, hält einige Minuten heiß, wobei man bei Gegenwart flüchtiger Säuren den Kolben verschließt, kühlt schnell ab, füllt bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem aliquoten Teile des Filtrats das überschüssige Chlorhydrat durch Titrieren mit Alkalilauge und Phenolphtalein.

R a s c h i g (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 617 und 818; 1903) hat diese Methode in folgender Weise abgeändert. Man verreibt 40 g Benzidin mit 40 ccm Wasser, wäscht mit ca. $^3/_4$ Liter Wasser in einen Literkolben, setzt 50 ccm konz. Salzsäure zu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um, worauf sich nach kurzem alles oder fast alles zu einer braunen Flüssigkeit löst, filtriert nötigenfalls und verdünnt auf das Zwanzigfache. Von diesem Reagens verwendet man 150 ccm zur Fällung von 0,1 g H_2SO_4. Man läßt die Lösung des zu untersuchenden Sulfats unter Umschwenken in die Benzidinlösung einfließen und bringt das Ganze nach der in kurzem eingetretenen Abscheidung des Benzidinsulfats auf ein Saugfilter, bestehend aus einem 200 ccm-Trichter mit W i t t scher Filterplatte von 40 mm oberem Durchmesser, auf die man zwei feuchte Filter von 46 mm Durchmesser legt, deren vorstehende Ränder man nach dem Ansaugen mit einem scharfkantigen Glasstabe zu einem Wulst zusammendrückt, worauf sie vollständig dicht halten. Man spült den im Fällungsgefäß haftenden Niederschlag mit einem Teile des klaren Filtrats nach und wäscht in dem Augenblicke, wo der letzte Tropfen Mutterlauge im Saugfilter verschwindet, mit 5—10 ccm Wasser (nicht mehr!) nach, was man noch einmal wiederholt. Bei diesem Verfahren, also Auswaschen mit dem Minimum von Wasser, fällt der von W. J. M ü l l e r a. a. O. S. 653 wegen der Löslichkeit des Benzidinsulfats im Waschwasser erhobene Vorwurf vollständig weg. Man nimmt dann den Trichter aus der Filterflasche, legt ein 50—60 cm weites Uhrglas hinein, stülpt ihn um, stößt mit einem Glasstabe die Filtrierplatte mit dem Niederschlag in das Uhrglas,

19, 331; 1906); v. K n o r r e (Chem. Ind. **28**, 2; 1905); F r i e d h e i m und N y d e g g e r (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 11; 1907); H u b e r (Chem.-Ztg. **29**, 1227; 1905).

[1]) Man vermeide letztere in diesem Falle; vgl. S. 120.

nimmt die Platte fort, wirft das Filter in einen Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt mit 30 mm weiter Mündung, spült Uhrglas und Trichter mit nicht über 25 ccm Wasser nach, setzt einen Gummistopfen auf und schüttelt kräftig, bis ein gleichmäßiger Brei von Papierfasern und Niederschlag ohne alle Bröckchen von Benzidinsulfat entsteht. Man erwärmt nun auf 50°, setzt Phenolphtalein zu und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge aus, wobei man schließlich zum Kochen erhitzen muß, um den Einfluß der in den Flüssigkeiten enthaltenen Kohlensäure auf den Indikator aufzuheben. Ein etwaiger Überschuß von Natronlauge kann mit Normalsäure zurücktitriert werden. Auf diesem Wege kann man die Schwefelsäure im freien Zustande oder in Kupfer-, Ferro-, Nickel-, Kobalt-, Zink-, Mangan-, Aluminium- und Chromoxydsalzen bestimmen, jedoch nicht in Ferrisalzen; bei diesen muß man also das Eisen nach S. 324 ausfällen. Auch in manchen anderen Fällen, z. B. bei Anwesenheit von manchen organischen Substanzen, versagt die Methode.

Übrigens könnte man auch bei Gegenwart von Eisen, wenn nicht mehr als 1 Atom S auf 1 Atom Fe vorhanden ist, die Benzidinmethode anwenden, wenn man (was zuerst von M. Schlötter vorgeschlagen wurde) das Ferrisalz durch Hydrazin zu Ferrosalz reduziert, wozu Raschig einer verdünnte Lösung von salzsaurem Hydrazin benutzt; man kocht 5 Minuten lang mit nicht mehr als 4 und nicht weniger als 3 Gewichtsteilen Hydrazinchlorhydrat auf 2 Gewichtsteile Eisen. v. Knorre (Chem. Ind. **28**, 2; 1905) erhielt mit Schwefelwasserstoff als Reduktionsmittel dann brauchbare Zahlen, wenn der Schwefel abfiltriert wurde. Ebenso kann man bei Anwesenheit von wenig Ferrisalz, wie bei der Pyritanalyse, durch Zusatz von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat zur Benzidinlösung die Einwirkung des Ferrisalzes auf Benzidin völlig vermeiden. Nach Friedheim und Nydegger (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 9; 1907) ist die Reduktion des Ferrieisens in allen den Fällen nicht notwendig, wo pro Atom Eisen ein oder mehrere Atome Schwefel vorhanden sind. Ferner werden mit der Benzidinmethode nur dann brauchbare Resultate erhalten, wenn pro Mol. H_2SO_4 nicht mehr als 10 Mol. HCl, 15 Mol. HNO_3, 20 Mol. Essigsäure, 5 Mol. Alkalisalze und 1—2 Mol. Ferrieisen vorhanden sind. Nach diesen Autoren können bei der Fällung der Schwefelsäure als Benzidinsulfat allerdings erhebliche Fehler auftreten, die sich bei entsprechender Arbeitsweise kompensieren.

Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 332; 1906) empfiehlt für die Pyritanalyse folgenden Arbeitsgang: Man wägt 0,8 g des feingepulverten Kieses ab, bringt sie in einen trockenen Erlenmeyerkolben von etwa 200 ccm Inhalt, fügt 5 ccm rauchende Salpetersäure zu (s. hierzu aber S. 327) und erhitzt auf dem Wasserbad. Zum Auffangen von Spritzern hängt man einen kleinen Trichter in die Mündung. In einer halben Stunde ist die Lösung vollendet; man fügt etwa 30 ccm Wasser hinzu, erwärmt noch kurze Zeit, um abgeschiedenes Eisensalz aufzulösen, und bringt das Ganze, mit oder ohne Gangart, die man völlig vernachlässigen kann,

in einen 100 ccm-Kolben, den man bis zur Marke auffüllt. Nach gehörigem Umschütteln werden 20 ccm in ein Becherglas von etwa 600 ccm Inhalt pipettiert, etwa 10 ccm einer 1 proz. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und nun 500 ccm Benzidinlösung (S. 334) zugefügt. Man rührt mit einem Glasstab um und läßt 15 Minuten stehen, worauf der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat. Man saugt nun das abgeschiedene Benzidinsulfat auf die nach S. 334 vorbereitete Filterplatte ab, bringt den im Becherglase verbleibenden Rest mit etwas Mutterlauge oder Benzidinlösung aufs Filter. Nach 1—2 Minuten ist fast alle Lauge durchs Filter gesogen, und man muß nun dafür sorgen, daß der Niederschlag keine Risse bekomme. Im Augenblick, wo der letzte Flüssigkeitstropfen aus ihm verschwindet, werden die Trichterwandungen mit 5—10 ccm Wasser aus der Spritzflasche benetzt, wodurch alles Sulfat heruntergespült wird. Ist dieses Waschwasser im Niederschlage verschwunden, so gibt man nochmals 5—10 ccm Wasser zu. (Das Filtrat wird mit Chlorbaryum geprüft und darf erst nach ¼ Stunde schwach getrübt sein.) Sind diese abgesogen, dann entferne man sofort den Vakuumschlauch von der Saugflasche und lasse den Niederschlag so feucht als nur möglich. Man bringt nun, wie S. 334 beschrieben, den Niederschlag samt Filter in einen Erlenmeyerkolben und titriert warm mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge unter Verwendung von ziemlich viel Phenolphtalein als Indikator aus. Die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge gibt gerade den Schwefelgehalt des Pyrites an.

Friedheim und Nydegger (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 19; 1907) schließen Pyrit nach der Lungeschen Methode mit Königswasser auf, dampfen die Säure auf dem Wasserbade ab und lösen den Rückstand mit etwas Chlorwasserstoffsäure und Wasser zu 500 ccm. Nach dem Absetzen der Gangart werden 100 ccm abgemessen und mit 100 ccm Benzidinlösung (enthaltend 6,7 g Benzidinbase im Liter) gefällt. Die fernere Arbeitsweise ist wie bei Raschig.

Bei Gegenwart von Thiosulfaten, Sulfiten und Sulfiden läßt sich Schwefelsäure direkt nicht mittels Benzidin bestimmen, da obige Salze mit Benzidinchlorhydrat ebenfalls unter Bildung schwer löslicher Salze reagieren (Huber, Chem.-Ztg. **29**, 1227; 1905).

3. Arsen. Die Bestimmung desselben im Schwefelkies ist etwas umständlich und wird deshalb nicht so häufig in Fabriken ausgeführt, als ihre Wichtigkeit es verdiente. Das Arsen geht nicht nur in die Schwefelsäure, sondern z. B. auch in die Salzsäure über und kann hier und in vielen anderen Fällen großen Schaden tun. Die zu seiner Bestimmung angewendeten Methoden geben leider recht voneinander abweichende Resultate.

Die Methode des „Taschenbuches für anorganisch-chemische Großindustrie" ist die von Reich, modifiziert von Mc Cay (Chem. News **48**, 7; 1883; Amer. Chem. Journ. **8**, 77; 1886; **9**, 174; 1887; **10**, 459; 1888). Man schließt 0,5 g Schwefelkies mit konzentrierter Salpetersäure in einem Porzellantiegel auf, dampft die freie Säure ab, aber nicht bis zur

Trockne, setzt 4 g Soda zu, trocknet auf dem Sandbade vollkommen ein, setzt 4 g Salpeter zu und erhitzt, bis die Masse 10 Minuten lang in ruhigem Schmelzen gewesen ist. Man laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus, säuert die filtrierte Lösung mit wenig Salpetersäure an, erhitzt längere Zeit zur Austreibung aller CO_2, setzt Silbernitrat zu und neutralisiert sorgfältig mit verdünntem Ammoniak. Der Niederschlag, welcher alles Arsen als $Ag_3 As O_4$ enthält, wird in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und entweder das Silber nach Volhard durch Titrieren mit Rhodanammonium bestimmt oder aber die Lösung in einer Platinschale abgedampft, der Rückstand getrocknet und gewogen. 1 T. $Ag_3 As O_4 = 0{,}1621$ As. Will man das As als $As_2 S_5$ niederschlagen, so soll man die Lösung in einem Kolben mit H Cl ansäuern, mit luftfreiem Wasser fast auffüllen, $H_2 S$ bis zur Sättigung einleiten, den Stopfen aufsetzen und festbinden und den Kolben in einem Wasserbade eine Stunde lang erhitzen, worauf $As_2 S_5$ ohne freien Schwefel entstanden ist.

Andere Methoden geben hiervon ziemlich stark abweichende Resultate.

Prost und Winiwarter (Chem. Zentralbl. **1903**, II, 741) empfehlen die von van de Casteele ausgearbeitete Methode zur Arsenbestimmung in Erzen, indem man die zu analysierende Substanz in rauchender Salpetersäure löst, die Salpetersäure durch Zusatz von Schwefelsäure verjagt und abgeschiedenes Bleisulfat abfiltriert. Das Filtrat wird mit Weinsäure versetzt, mit Ammoniak neutralisiert und das Arsen mit Magnesiamischung[1]) gefällt; das anwesende Alkalitartrat verhindert das Ausfallen der das Arsen begleitenden Metalle. Um den Niederschlag von Ammoniummagnesiumarseniat eisenfrei zu erhalten, muß man ihn in Salzsäure lösen und nochmals mit Magnesiamischung fällen.

Blattner und Brasseur (Bull. de la soc. chim. du Nord de la France **1897**, S. 13) zitieren einen Fall, in dem verschiedene Chemiker zwischen 0,19—0,57, bei einem anderen Falle zwischen 0,05 und 0,39 Proz. As fanden, und es ließen sich aus der Literatur noch größere Abweichungen nachweisen. Sie empfehlen folgende Methoden:

1. Nasse Aufschließung. Hierbei kann man bis 10 g Kies anwenden, die man mit einem Königswasser aus 125 ccm Salpetersäure von 40° Bé., 250 ccm Salzsäure von 22—22° Bé. und 100 ccm Wasser unter allmählichem Zusatz in einem Literkolben unter gelinder Erwärmung behandelt. Man treibt die Salpetersäure größtenteils durch Salzsäure aus; da alles Arsen als Arsensäure vorhanden ist, so verliert man kein $As Cl_3$ (?). Man setzt 100 ccm Wasser zu, läßt abkühlen, filtriert, setzt Ammoniak zu, bis ein wenig Eisenhydroxyd ausfällt, leitet in der Kälte Schwefligsäuregas bis zur völligen Reduktion

[1]) Die Magnesiamischung wird bereitet, indem man 55 g krystallisiertes Magnesiumchlorid und 70 g Ammonchlorid in 650 ccm Wasser löst und diese Lösung mit Ammoniak (spez. Gew. 0,96) zu einem Liter verdünnt.

zu Eisenoxydulverbindungen ein, vertreibt die überschüssige SO_2 durch Erwärmen, läßt auf 60—70° abkühlen, schlägt das Arsen durch 6—7-stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff nieder, läßt 12 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit H Cl- und H_2S-haltigem Wasser, bis kein Eisen mehr vorhanden ist, alsdann mit reinem Wasser, löst den Niederschlag nach Durchstoßen des Filters in Ammoncarbonat, filtriert diese Lösung, erwärmt sie nach starkem Ansäuern mit Salzsäure auf 50—70°, schlägt das As_2S_3 durch einstündiges Einleiten von H_2S nieder und bestimmt darin das Arsen entweder als arsensaure Ammonmagnesia oder als Silberarseniat. Für den ersteren Zweck löst man den Niederschlag in starker Ammoniakflüssigkeit, verdampft im Wasserbad zur Trockne, nimmt mit 10 ccm Salpetersäure auf, dampft ein wenig ein, macht ammoniakalisch, setzt ein wenig Alkohol, dann die Magnesiamischung[1]) zu, läßt 12 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag auf ein aschenfreies Filter, wäscht mit einer Lösung von 1 Salmiakgeist und 1 Alkohol in 3 Wasser, trocknet und glüht den Niederschlag getrennt vom Filter, das man für sich unter Zusatz von ein wenig Ammoniumnitrat verbrennt. 100 T. der $As_2Mg_2O_7$ entsprechen 48,29 T. As.

2. Trockene Aufschließung. Man mischt 2 g Kies mit 10 bis 12 g eines Gemisches von ½ Salpeter und ½ Soda in einem 30 ccm haltenden Platintiegel, bedeckt nach Durchmischen mittels eines Platindrahtes mit 2 g der Salzmischung, deckt den Tiegel zu und erhitzt ihn durch eine 3 cm hohe Bunsenflamme. Nach beendigter Reaktion läßt man abkühlen, schüttet den Tiegelinhalt in 70 ccm kochendes Wasser, läßt ihn vollständig zergehen, filtriert und wäscht mit kochendem Wasser aus. Alles Arsen ist nun im Filtrat als Arseniat. Man säuert mit Salpetersäure an, bringt zum Kochen, läßt abkühlen, neutralisiert genau mit NH_3, setzt einen Tropfen Salpetersäure zu und neutralisiert wieder, bis ein Tropfen auf rotem Lackmuspapier erst nach einigen Sekunden Bläuung hervorbringt. Nun setzt man tropfenweis Silbernitratlösung zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, bringt das Ag_3AsO_4 auf ein Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, löst das arsensaure Silber auf dem Filter in sehr verdünnter Salpetersäure auf, setzt als Indikator 5 ccm einer schwefelsauer-salpetersauren Eisenlösung zu und titriert mit $^1/_{10}$ normaler Rhodanammoniumlösung bis zum Eintritt der Rosafärbung. Jedes ccm der Lösung zeigt 0,0025 g Arsen an. Diese Methode ist sehr schnell auszuführen und gibt sehr gute, mit der ersten übereinstimmende Resultate, auch übereinstimmend mit derjenigen von Clark, bei der man mit einem Gemisch von Magnesia und Ätznatron aufschließt. (Wir würden die zweite Methode von Blattner und Brasseur der ersten schon darum vorziehen, weil bei dieser doch eine Verflüchtigung von $AsCl_3$ vorkommen kann.)

[1]) s. S. 337.

List (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 415; 1903) erhitzt 2 g Kies mit 10 g Natriumsuperoxyd in einem Tiegel, wie S. 327 beschrieben, wobei alles Arsen in Arsensäure übergeht, und verfährt dann weiter wie Blattner und Brasseur.

Parr (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 764; 1908) bestimmt in ähnlicher Weise wie den Schwefel in Pyriten auch das Arsen durch Oxydation mittels des gleichen Natriumsuperoxydgemisches wie S. 328 angeführt.

Ebaugh und Sprague (Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1475; 1907) schließen den Pyrit, wie S. 328 angegeben, mit Natriumcarbonat und Zinkoxyd auf, laugen den Rückstand mit Wasser aus, säuern mit Essigsäure an, fällen mit Silbernitrat und kochen einige Minuten auf. Das ausgeschiedene Silberarseniat wird nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure mit Rhodanammonium oder Rhodankalium titriert.

Low (Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1715; 1906) schließt zur Arsen- und Antimonbestimmung 1 g des Erzes in einem 150 ccm-Kolben mit 7 g Kaliumbisulfat, 0,5 g Weinsäure und 10 ccm konz. Schwefelsäure auf, erwärmt zuerst vorsichtig, dann stark, bis aller freier Schwefel ausgetrieben und eventuell ausgeschiedene Kohle oxydiert ist. Die Schmelze wird erkalten gelassen, mit 50 ccm Wasser, 10 ccm konz. Schwefelsäure und 2—3 g Weinsäure versetzt und kurze Zeit nahe bis zum Sieden erhitzt. (Bei wirklichem Sieden können leicht Arsenverluste eintreten.) Nach dem Filtrieren, Waschen mit heißem Wasser und Auffüllen des Filtrats mit heißem Wasser auf 300 ccm wird mit H_2S gefällt. Die Sulfide von As und Sb werden filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, mit wenig heißem Wasser in ein Becherglas gespült und nach Zusatz von farblosem Kaliumsulfid durch Erwärmen in Lösung gebracht. Meistens genügt eine Extraktion, um alle löslichen Sulfide in Lösung zu bekommen. Das Filtrat wird in einem 300 ccm-Kolben mit 3 g Kaliumbisulfat und 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, über freier Flamme erhitzt, bis aller Schwefel und der größere Teil der freien Säure ausgetrieben ist. Die Schmelze wird in schräg gehaltenem Kolben erkalten gelassen, mit 25 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure versetzt und erwärmt. Nach dem Abkühlen und Zusatz von 40 ccm konz. Salzsäure wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte Arsentrisulfid wird abfiltriert und mit Salzsäure (2 : 1) ausgewaschen. Im Filtrate A befindet sich das Antimon, am Filter Arsensulfid. Dies wird in Schwefelammon gelöst, die Lösung wie früher mit 2—3 g $KHSO_4$ und 5 ccm konz. H_2SO_4 behandelt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, das vorhandene Schwefeldioxyd weggekocht, die Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit Salzsäure schwach angesäuert und nach Zusatz von 3—4 g Natriumbicarbonat und Stärkelösung mit Jod titriert.

Zur Antimonbestimmung wird das Filtrat A mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefällte Antimontrisulfid wird filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, und mit Ammonsulfid in Lösung gebracht.

Die Lösung wird im Kolben mit 3—4 g $KHSO_4$ und 10 ccm konz. H_2SO_4 wie oben behandelt, die abgekühlte Schmelze mit 50 ccm Wasser und 10 ccm konz. HCl versetzt und einige Minuten gekocht. Dann werden noch 10 ccm konz. HCl zugesetzt, nach dem Abkühlen mit Wasser auf 200 ccm gebracht und mit Permanganat auf übliche Weise titriert.

Clark (Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 352; 1887) gibt folgende zwei Verfahren.

1. Fällungsverfahren. Eine gewogene Menge der gepulverten Probe (ca. 3 g) wird in einem Platintiegel mit dem vierfachen Gewicht eines Gemenges von kalzinierter Magnesia und reinem Ätznatron (erhalten durch Zusammenreiben gleicher Mengen frisch kalzinierter Magnesia und Ätznatron in einem Porzellanmörser) gemischt und der offene Tiegel ca. 10 Minuten über einer mäßigen Bunsenflamme erhitzt, wobei die Masse etwas schwindet, aber nicht schmilzt. Man laugt mit heißem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, wobei reichlich H_2S entweicht, und kocht die nun fast farblose Lösung einige Minuten, wobei sich das Arsen als Sulfid ausscheidet. Nachdem man behufs Vollendung der Fällung noch mit H_2S gesättigt hat, filtriert man, wäscht, löst das Arsensulfid in Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in wenig starker Salpetersäure und bestimmt das Arsen als Ammoniummagnesiumarseniat oder fällt es als Silberarseniat und berechnet es aus dem Silber, das volumetrisch nach Volhard oder durch Kupellation nach Richter bestimmt wird. Das Verfahren gibt sehr genaue Resultate und gestattet die Bestimmung des Arsens, wenn dieses auch nur in sehr minimaler Menge zugegen ist.

2. Destillationsverfahren. Etwa 1,7 g des feingepulverten Pyrits werden in einem offenen Platintiegel mit dem 6 fachen Gewicht des Magnesianatrongemisches über einer mäßigen Bunsenflamme eine Stunde lang erhitzt, worauf die Oxydation beendet ist. Sodann wird der Tiegelinhalt, der nicht geschmolzen ist, in einer Flasche mit Wasser angefeuchtet und in ca. 70 ccm starker Salzsäure gelöst, wobei man schließlich erwärmt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Die Flasche, welche mit einer in die Flüssigkeit eintauchenden Trichterröhre versehen ist, wird mit einer kleinen gläsernen Kühlschlange verbunden, an deren Ende eine gerade Chlorcalciumröhre befestigt ist, und dann durch die Trichterröhre ein beträchtlicher Überschuß des in starker Salzsäure gelösten Reduktionsmittels eingeführt. Zur Reduktion benutzt man Cuprochlorid, weil es mit Natriumchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz gibt und wenigstens ebensogut reduziert wie die Ferrosalze. Ein durch Lösen von Kupfer in Ferrichlorid erhaltenes Gemenge von Cupro- und Ferrochlorid bildet gleichfalls ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel. Der Flascheninhalt wird nun langsam eine Stunde lang in Wasser hineindestilliert, worauf man frische starke Salzsäure (ca. 30 g) zufügt und wieder ½ Stunde lang destilliert. Alles Arsen ist sodann in der Vorlage, indes ist anzuraten, nochmals

etwas Salzsäure zuzugeben, die Vorlage zu wechseln und das Destillat zu prüfen. Das Arsen wird als Sulfid gefällt und auf einem gewogenen Filter gesammelt, oder es wird in üblicher Weise mit Jod titriert.

Dieses Destillationsverfahren, welches gleichfalls die völlig genaue Bestimmung selbst kleiner Mengen von Arsen gestattet, erfordert weniger Zeit als irgendeine andere Methode. Es läßt sich auch vorteilhaft zur Bestimmung des Arsens in metallischem Kupfer anwenden.

Die Arsenbestimmung kann nach Fischer-Hufschmidt (Fischer, Liebigs Ann. **208**, 182; 1881, Classen und Hufschmidt, Ber. **17**, 2245; 1884) mit größeren Mengen Erz durchgeführt werden. Man erhitzt 5—10 g Kies mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,2), entfernt durch Eindampfen mit Schwefelsäure die Salpetersäure, spült den Rückstand mit möglichst konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in einen Siedekolben von 500 ccm Inhalt, fügt 20—25 ccm gesättigte Ferrochloridlösung (erhalten durch Behandeln von Eisenfeile mit 25 proz. Salzsäure am Wasserbade) hinzu und bringt das Volum mit konz. Salzsäure auf ca. 200 ccm. Der schiefgestellte Kolben wird mit einem Salzsäureentwickler in Verbindung gebracht, und nun unter fortgesetztem Einleiten von Salzsäuregas 80—100 ccm abdestilliert. Das übergehende Destillat wird in einem Literkolben, der mit 4—500 ccm Wasser gefüllt ist, aufgefangen. Die Bestimmung des in der Vorlage befindlichen Arsentrichlorids (in stark salzsaurer Lösung) kann entweder gewichtsanalytisch als Arsentrisulfür nach Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser, oder durch Titration mit Jodlösung nach Neutralisation mit Kalium- oder Natriumcarbonat erfolgen.

Nach Platten (Journ. Soc. Chem. Ind. **13**, 324; 1894) kann man das durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltene Arsentrisulfid durch mehrstündiges Kochen mit Wasser in Schwefelwasserstoff (der entweicht) und arsenige Säure hydrolysieren, welche auf gewöhnliche Weise mit Jodlösung titriert wird.

Guedrias (Rev. générale de Chimie pure et appl. **11**, 251; 1908) erhitzt in einem Kolben von 300 ccm Inhalt 1 g des feinstgepulverten Erzes mit 150 ccm Salzsäure und 5 g Zinnchlorür und fängt 40 ccm Destillat in einer graduierten Vorlage von 100 ccm Inhalt, die 50 ccm Wasser enthält, auf. Im Destillat wird das Arsentrichlorid nach Zusatz von einigen Gramm Natriumbicarbonat wie üblich mit Jod titriert.

Nach H. Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. **27**, 34; 1888) bietet die Schmelzmethode gegenüber der direkten Destillation einer durch Erhitzen im Chlorstrome oder durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bewirkten Lösung mit Eisenchlorür keinerlei Vorteile. Vgl. auch Nahnsen, Chem.-Ztg. **11**, 692; 1887.

Die von Kühn und Säger (Ber. **23**, 1798; 1890) und Cloud (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 524; 1904) vorgeschlagene quantitative Bestimmung des Arsens durch Wägen des erhaltenen Arsenspiegels dürfte für technische Zwecke zu umständlich sein.

4. Kupfer. Wir geben hier zunächst nach dem „Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie" das in der Duisburger Kupferhütte ausgearbeitete, dort zum ersten Male veröffentlichte Verfahren. Von dem pulverisierten und bei 100° getrockneten Kies werden 5 g in einem schräg gestellten Erlenmeyer-Kolben mit 60 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. allmählich in Lösung gebracht. Sobald die heftige Reaktion vorbei ist, wird der Kolben erhitzt und abgedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der trockene Salzrückstand wird in 50 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. aufgelöst, zur Entfernung von Arsen und Reduktion des Eisenchlorids unterphosphorigsaures Natron (2 g NaH_2PO_2 aufgelöst in 5 ccm Wasser) zugegeben und einige Zeit gekocht. Man setzt nun einen Überschuß von konzentrierter Salzsäure zu, verdünnt mit etwa 300 ccm heißen Wassers, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtriert und wäscht den Niederschlag gut aus. Man stößt das Filter mit einem Glasstabe durch, spritzt den Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück, bringt die noch am Filter haftenden Schwefelmetalle sowie die Hauptmenge des Niederschlags durch Salpetersäure in Lösung und dampft den Inhalt des Kolbens im Dampfbade zur Trocknis ein. Man nimmt wieder mit Salpetersäure und Wasser auf, neutralisiert mit Ammoniak und setzt verdünnte Schwefelsäure in geringem Überschuß zu. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert man vom Bleisulfat und Rückstand ab, wäscht Kolben und Filter mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, setzt zum Filtrat 3—8 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und fällt das Kupfer elektrolytisch. Von den gefundenen Proz. Cu wird 0,01 Proz. für Bi und Sb abgezogen.

Nahnsen (Chem.-Ztg. **11**, 692; 1887) bestimmt das Kupfer in Pyriten folgendermaßen: Von dem recht fein pulverisierten, nochmals getrockneten Kies werden 12,5 g in einem ca. 17 cm hohen, dünnwandigen Becherglase mit 10 ccm Wasser und 1 ccm starker Schwefelsäure übergossen. Unter Bedeckung des Glases mit einer Porzellanschale fügt man in Teilen Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,4 so lange hinzu, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt. Man läßt die Flüssigkeit bei ziemlich starker Flamme sieden, entfernt nach einigen Minuten die Porzellanschale, welche durch die von ihr kondensierte Säure genügend abgespült ist, und setzt unter häufigem Umschwenken der allmählich sich verdickenden Flüssigkeit das lebhafte Sieden so lange fort, bis beim Umschwenken des Glases kaum noch ein Nachgeben der zähen Flüssigkeit stattfindet und über derselben gelbe Salzteile sich abzuscheiden beginnen. Durch bereit gehaltenes warmes Wasser bringt man jetzt den Brei schnell in Lösung. Der ganze Vorgang nimmt bei einiger Übung 10—15 Minuten in Anspruch.

Die erkaltete Lösung wird in einen 250 ccm-Kolben übergeführt, aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. 200 ccm (= 10 g Kies) der so von Kieselsäure und Blei befreiten Lösung werden einige Stunden mit einem lebhaften Schwefelwasserstoffstrome behandelt, so lange, bis der Niederschlag zusammengeballt ist und die Flüssigkeit durchsichtig erscheint. Man filtriert und wäscht unter häufigem Ausquetschen

des Niederschlages mittels eines Glasstabes mit reinem Wasser aus; schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ist hier wie überhaupt beim Auswaschen von Schwefelkupfer überflüssig, wenn man den Schwefelwasserstoff so lange hat wirken lassen, bis der Niederschlag sich leicht absetzt und die Flüssigkeit völlig hell erscheint. Den auf dem Filter befindlichen Teil des Niederschlages spült man mit möglichst wenig heißem Wasser zu der Hauptmasse zurück und fügt so viel starke Schwefelnatriumlösung hinzu, daß die Flüssigkeit, nachdem sie zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten worden ist, keinen Schwefel mehr ungelöst zeigt. Man verdünnt mit heißem Wasser, läßt an warmem Orte klären, filtriert die Lösung, welche das Arsen und Antimon enthält und von Kupfer völlig frei ist, ab und wäscht das Schwefelkupfer mit heißem Wasser aus. Spuren von Schwefeleisen, welche dem Schwefelkupfer stets noch anhaften, — sie betrugen in 2 Fällen 0,02 Proz. vom Kies — zieht man durch heißes Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden, aus, wäscht chlorfrei und bestimmt das Kupfer als Kupfersulfür.

Man prüft das Kupfersulfür auf einen Gehalt an Kadmium oder Wismut, indem man es in Salpetersäure löst und die Lösung einige Zeit mit kohlensaurem Ammon in der Wärme behandelt. Der etwa entstandene Niederschlag wird als Oxyd gewogen und in Abrechnung gebracht.

Zieht man es vor, 25 g Kies statt 12,5 g zur Analyse zu verwenden, so wird die Ausführung der geschilderten Methode nach dem Verfasser nur unerheblich schwieriger und zeitraubender. Bei einem Gehalte der Pyrite von 3—5 Proz. Kupfer wird die Anwendung von 5 g Substanz ausreichen.

Eine sehr ausführliche Arbeit über die Bestimmung von Kupfer in Pyrit, namentlich auch über den „Cornish assay", gibt Westmoreland im Journ. Soc. Chem. Ind. **5**, 49; 1886; Kritik darüber ebenda S. 277, fernere Angaben s. a. L. und G. Campedon (Stahl und Eisen **25**, 542; 1905) und Reimen (ebenda S. 1359).

Heidenreich (Zeitschr. f. anal. Chem. **40**, 15; 1901) schließt den Kies nach Lunge mit Königswasser auf, nimmt nach dem Eindampfen mit Salzsäure auf, setzt Aluminiumblech zu und erwärmt. Das ausgefällte Kupfer filtriert man mit dem überschüssigen Aluminium ab, wäscht mit heißem Wasser, löst nach dem Veraschen des Filters in verdünnter Salpetersäure und elektrolysiert (s. hierzu Haas, Zeitschr. f. anal. Chem. **40**, 789; 1901).

List (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 416; 1903) röstet den Kies in einem eigens geformten Porzellantiegel ab, schließt mit Salzsäure auf, neutralisiert mit Ammoniak, setzt SO_2 zu, fällt das Kupfer als Rhodanür, oxydiert mit Schwefelsäure und Salpetersäure zu Sulfat und bestimmt das Kupfer durch Elektrolyse.

5. Blei bleibt im Rückstande von der nach S. 323 mit Königswasser gemachten Aufschließung in Form von Sulfat. Man extrahiert

dieses aus dem Rückstande durch Erwärmen mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumacetat, dampft die Lösung unter Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure ein, schließlich in einem Porzellanschälchen oder -tiegel, trocknet und glüht. 1 T. $PbSO_4$ = 0,6831 Pb.

Über die titrimetrische Bestimmung des Bleisulfats mit Natriumsulfidlösung hat Koch (Chem.-Ztg. **32**, 124; 1908) berichtet. Low (Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 587; 1908) löst Bleisulfat in Natriumacetatlösung, führt mit Kaliumbichromat in Bleichromat über, verwandelt dieses durch Digerieren mit heißer Oxalsäurelösung in Bleioxalat und titriert mit Kaliumpermanganatlösung.

6. Zink [1]) wird bisweilen im Schwefelkies bestimmt, weil der an Zink gebundene Schwefel kaum zu gewinnen ist. Die S. 346 bei „Zinkblende" beschriebene Schaffner sche Methode muß hier wegen des Vorwaltens von Eisen durch Gewichtsanalyse ersetzt werden. Man löst 1 g Kies nach S. 323 in Königswasser, verjagt die Salpetersäure, nimmt den Rückstand in ca. 5 ccm konzentrierter Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser, fällt beim Vorhandensein von aus saurer Lösung fällbaren Metallen diese durch Schwefelwasserstoff aus, filtriert, verjagt aus dem Filtrat den H_2S durch Kochen und oxydiert mit etwas Königswasser. Nach dem Erkalten versetzt man mit Ammoniumcarbonat, bis der entstehende Niederschlag sich nur langsam wieder löst, dann mit Ammoniumacetat, kocht kurze Zeit und filtriert. Das gefällte basische Ferriacetat, welches zinkhaltig ist, wird in Salzsäure gelöst und wieder wie oben gefällt, und dies wird so lange wiederholt, als noch im Filtrate Zink nachzuweisen ist. Die vereinigten Filtrate konzentriert man nötigenfalls, fällt das Zink in der Hitze mit Schwefelwasserstoff, läßt 24 Stunden stehen, gießt das Klare ab, filtriert und wäscht das Zn S aus, löst es mit dem Filter in verdünnter Salzsäure, kocht den H_2S weg, filtriert, fällt mit Natriumcarbonat, wäscht das $ZnCO_3$ aus, trocknet und verwandelt durch Glühen in Zn O, wovon 1 T. = 0,8034 Zn. Für ganz genaue Bestimmungen muß ein etwaiger Gehalt des Zinkoxyds an SiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3 bestimmt und abgezogen werden, was selten nötig sein wird.

Mayer und Lösekann haben eine Methode zur Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat ausgearbeitet (Chem.-Ztg. **10**, 729; 1886).

7. Kohlensaure Erden werden bisweilen bestimmt, weil sie Schwefel als Sulfate binden. Da ihre Menge stets gering ist, so bestimmt man die Kohlensäure nicht durch Gewichtsverlust; u. dgl., sondern direkt nach Austreibung mittels starker Säuren entweder dem Gewichte nach durch Auffangen in Natronkalk, unter Zurückhaltung von Feuchtigkeit, überschüssiger Säure usw., in den Apparaten von Fresenius (Quant. Anal. I, 449) oder Classen (Mohrs Titriermethoden,

[1]) Nach Angaben von V. Haßreidter und E. Prost.

7. Aufl., S. 641); oder aber schneller und sicherer dem Volumen nach in dem Apparat von Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1849; 1906), der S. 181ff. beschrieben und abgebildet ist.

8. Bisweilen kann die Aufgabe gestellt werden, in Pyriten **Kohlenstoff** zu bestimmen, nämlich in solchen, die aus den Steinkohlen ausgelesen werden und englisch als „coal-brasses" bezeichnet werden (vgl. Lunge, Sodaindustrie, 3. Aufl., I, 36). Dies geschieht nach Treadwell und Koch (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 173; 1903) durch Verbrennung nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse im Porzellanschiffchen unter Vorlage einer Schicht von 30 cm Kupferoxyd und 25 cm Bleisuperoxyd zur Zurückhaltung des Schwefels; kürzer und bequemer durch Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure. Sie wenden dazu das Verfahren von Corleis an (Stahl und Eisen **14**, 587; 1894; vgl. Bd. II, S. 57 der 5. Aufl. dieses Werkes), doch leiten sie das Gas nach Verlassen des Zersetzungskolbens durch eine 10 cm lange Röhre mit glühendem Kupferoxyd, dann durch 10 cm festes Chromtrioxyd, dann durch zwei kleine U-Röhren, jede 3 ccm einer Lösung von Chromtrioxyd in konz. Schwefelsäure enthaltend, dann durch ein Rohr, enthaltend mit konz. Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen, hierauf zwei Chlorcalciumröhren und schließlich zwei gewogene Natronkalkröhren. Diese Methode gab identische Resultate mit der Elementaranalyse.

9. Bisweilen wird erforderlich die **Unterscheidung von Schwefelkies und Magnetkies (Pyrrhotit)**, Fe_7S_8, besonders in amerikanischen Erzen. Nach Cone (Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 404; 1894) zerreibt man das Erz, bis es durch ein Sieb von 60 Maschen pro Zoll (24 pro cm) geht, nicht feiner, breitet das Pulver auf Glanzpapier aus, nimmt den Magnetkies mittels eines Magneten heraus, klopft diesen gelinde zur Entfernung des mechanisch anhängenden Pyrits, legt den Anker an und bürstet den Magnetkies besonders ab. Dies wiederholt man fünf- bis sechsmal und bestimmt den Schwefel in den getrennten Anteilen.

IV. Zinkblende.

1. Gesamtschwefel. Man übergießt 0,5 g des aufs feinste gepulverten Musters mit etwa 20 ccm eines Gemisches von 3 T. konzentrierter Salpetersäure + 1 T. konzentrierter Salzsäure oder aber mit Brom gesättigter Salzsäure, läßt über Nacht bedeckt stehen, dampft bis fast zur Trockne ab, setzt einige ccm Salzsäure und 50 ccm Wasser zu, filtriert heiß und fällt mit Chlorbaryum in einem Gusse, bei größeren Mengen von Eisen nach Fällung desselben durch Ammoniak, wie S. 325 beschrieben.

Nach Thiel (Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 85; 1903) findet man bei Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart größerer Mengen von

Zink infolge der Bildung von Komplexsalzen durch Fällung mit Chlorbaryum zu wenig (bei äquivalenten Zinkmengen 0,33 Proz.). Dies könne vermieden werden, wenn man vor dem tropfenweisen Zusatz des Chlorbaryums alles Zink mit Ammoniak als Hydroxyd genau abscheidet und es vor dem Filtrieren des gemeinschaftlichen Niederschlages durch wenig überschüssige Salzsäure wieder auflöst.

Lunge und Stierlin (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1923, 1929; 1905) haben die Angaben von Thiel nachgeprüft, aber in keinem Falle zinkfreie Baryumsulfatniederschläge erhalten. Aus den Versuchen von Lunge und Stierlin sind folgende Schlüsse zu ziehen: Wenn neben Zinksulfat und freier Säure kein Ammonsalz vorhanden ist, so erhält man bei langsamer Fällung mit Chlorbaryum richtige Resultate. Die Gegenwart von Ammonsalzen bewirkt aber einen erheblichen Fehler durch Lösung von Baryumsulfat, weshalb hier die rasche Fällung infolge Kompensation durch okkludiertes Baryumchlorid richtige Werte ergibt.

Lunge und Stierlin (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 23; 1906) haben ihre Methode zur Schwefelbestimmung in Abbränden (s. d.) auch auf ungeröstete (grüne) Zinkblende ausgedehnt und empfehlen folgenden Arbeitsgang: 0,3207 g Blende, 2,000 g Natriumbicarbonat (dessen Titer vorher bestimmt wurde), 2 g Kaliumchlorat, 2 g schwefelfreies Eisenoxyd werden im Nickeltiegel 10 Minuten lang mit ganz kleiner Flamme und 30 Minuten bei allmählich steigender Hitze bis zum schwachen Glühen des Tiegelbodens erhitzt. Der Tiegelinhalt wird in eine Porzellanschale entleert und nach Zusatz von chlormagnesiumfreiem Kochsalz filtriert und mit Salzsäure titriert. Wenn 2.000 g Bikarbonat A ccm und die Lösung der Schmelze beim Rücktitrieren B ccm von $^1/_1$ N.-Salzsäure brauchen, so ergibt sich der Schwefelgehalt in Prozenten = 5 (A—B), bei Anwendung von $^1/_5$ N.-Säure = (A—B).

2. Zink [1].

I. Titrimetrische Methoden.

A) mit Schwefelnatriumlösung nach Schaffner.

a) Belgische Methode [2]. Man behandelt 2,5 g bei 100° getrockneter und fein gepulverter Blende in einem ca. 250 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben mit 12 ccm rauchender Salpetersäure, erst kalt,

[1]) Nissenson und Kettembeil (Chem.-Ztg. **29**, 951; 1905) berichten über die im Auftrage der Internationalen Analysenkommission durchgeführten vergleichenden Untersuchungen über Zinkbestimmung nach der Schaffnerschen, der Ferrocyankalium-Methode, nach der gravimetrischen Schwefelwasserstoffmethode und durch Elektrolyse. Eine Zusammenfassung findet sich auch in Nissenson: Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze. Zusammenstellungen über die auf dem Gebiete der Zinkerzanalyse durchgeführten Arbeiten gibt Brunck (Chem. Ztg. **27**, 399; 1903; **28**, 510; 1904; **29**, 858; 1905; **30**, 777; 1906; **31**, 567; 1907; **32**, 549, 562; 1908).

[2]) Nach Mitteilung von V. Haßreidter und E. Prost (s. a. Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 166; 1892).

dann unter schwachem Erwärmen bis zum Verschwinden der roten Dämpfe, setzt 20—25 ccm konzentrierter Salzsäure zu, dampft auf dem Sandbade zur Trocknis ein, nimmt in 5 ccm Salzsäure und etwas Wasser auf, erwärmt, bis sich so viel wie möglich gelöst hat, fügt noch 50—60 ccm Wasser zu und erwärmt auf 60—70°, bis alles außer Gangart und ausgeschiedenem Schwefel gelöst ist. Nun leitet man einen mäßigen Strom Schwefelwasserstoff ein und setzt unter beständigem Umschwenken nach und nach 50—100 ccm kaltes Wasser zu, bis alles Blei und Kadmium gefällt ist, was man daran erkennt, daß die aufsteigenden Gasblasen durchsichtig geworden sind. Übermäßiges Verdünnen und allzulanges Einleiten von H_2S ist zu vermeiden, da hierbei Zinksulfid sich ausscheidet. Man filtriert und wäscht mit 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser, dem 5 ccm Salzsäure zugesetzt sind, aus, bis ein ablaufender Tropfen keine Reaktion mit Schwefelammonium auf Zink gibt. Filtrat samt Waschwässern (zusammen etwa 300 ccm) wird zur Austreibung von H_2S gekocht (Kontrolle mit Bleipapier) und das Eisenoxydul durch Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salpetersäure und 10 ccm Salzsäure höher oxydiert. Nach teilweisem Erkalten füllt man die Lösung in einen ½ Liter-Kolben, fügt 100 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,9—0,91 und 10 ccm einer kaltgesättigten Lösung von käuflichem kohlensauren Amoniak zu, schwenkt tüchtig um und läßt erkalten.

Mittlerweile bereitet man eine ammoniakalische Zinklösung von bekanntem Gehalt, den „Titer", indem man eine dem Zinkgehalt des Erzes annähernd entsprechende Menge chemisch reinen Zinks in einem ½ Liter-Kolben in 5 ccm Salpetersäure + 20 ccm Salzsäure löst, mit ca. 250 ccm Wasser verdünnt, 100 ccm Ammoniak und 10 ccm einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak zusetzt, umschwenkt und bis zum Erkalten stehen läßt. (Bei Gegenwart von Mangan setzt man vor dem Ammoniak 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd zu.) Nach vollständigem Erkalten füllt man beide Kolben mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert die das Erz enthaltende Lösung durch ein trockenes Faltenfilter. Zur Titrierung pipettiert man von der Erzlösung und dem „Titer" je 100 ccm heraus, läßt in dickwandige Zylinder, sogenannte Batteriegläser, laufen und verdünnt mit je 200 ccm Wasser. Als Titrierflüssigkeit dient eine konzentrierte Lösung von käuflichem krystallisiertem Schwefelnatrium, welche mit dem 10—20 fachen Volum Wasser versetzt ist und pro ccm 0,005—0,010 g Zink anzeigt. Man läßt sie aus zwei nebeneinanderstehenden 50 ccm-Büretten abwechselnd in beide Lösungen fließen, und zwar zuerst 2—3 ccm weniger als nötig, rührt um und setzt mittels dünner Glasstäbe gleichzeitig einen Tropfen von jeder Lösung auf einen Streifen empfindlichen Bleipapieres (sog. Polkapapier nach Schott (Zeitschr. f. anal. Chem. **10**, 209; 1871), bestehend aus glattgewalztem, mit Bleicarbonat überzogenem Glanzpapier). Nach 15—20 Sekunden langer Einwirkung bläst man die Tropfen mittels einer kleinen Spritzflasche ab und fährt mit dem Schwefelnatriumzusatze fort, bis beide Tropfen nach gleichlanger Einwirkung eine

schwache, aber deutlich wahrnehmbare Bräunung von gleicher Intensität erzeugt haben. Hat man zu viel Flüssigkeit für das Tüpfeln verbraucht, so wiederholt man den Versuch noch 1—2mal; jedenfalls muß die Endreaktion in beiden Gläsern gleichmäßig auftreten und auf 0,05 ccm abgelesen werden.

Wenn man die als „Titer" abgewogene Menge von reinem Zink mit a, die für 100 ccm des „Titers" verbrauchten ccm Schwefelnatriumlösung mit b, die zur Titrierung von 100 ccm der Erzlösung (= 0,5 g Erz) verbrauchten ccm mit c bezeichnet, so zeigt der Ausdruck: $\frac{40\,a\,c}{b}$ den Prozentgehalt des Erzes an Zink an.

Für genaue Bestimmungen setzt man dem „Titer" eine dem Eisengehalt des Erzes entsprechende Menge Eisenchlorid zu, um dem Einwande zu begegnen, daß das Eisenhydroxyd etwas Zink mitgerissen haben könne. Die beim Fällen von Eisenoxydhydrat mit Ammoniak mitgerissene Menge Zink wächst unter sonst gleichbleibenden Umständen, je mehr Zink in der Lösung vorhanden ist, je mehr Eisen sie enthält, und je geringer der Ammoniakgehalt der sich ergebenden Lösung ist. (Haßreidter und Prost, Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 166; 1892.)

Nissenson (Die Untersuchungsmethoden des Zinks, Stuttgart 1907, S. 40 und 41) behauptet, daß eine doppelte Eisenfällung unter allen Umständen unerläßlich sei, daß der Zinkverlust nicht durch höhere Ammoniakkonzentration herabgemindert werde, und daß bei größeren Mengen freien Ammoniaks die Reaktion auf Bleipapier eine schlechte werde. Haßreidter (Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 66; 1908) gibt dem oben erwähnten Kompensationsverfahren, dem „Titer" eine dem Eisen-, Aluminium- und Mangangehalt des Erzes annähernd gleiche Menge Eisen als Eisenchlorid zuzusetzen, den Vorzug gegenüber der doppelten Eisenfällung (s. a. Huybrechts Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1460). Haßreidter weist darauf hin, daß die zuweilen unscharfen Flecken auf dem Bleipapier die Erkennung des Endpunktes erschweren und führt dies nicht auf zu hohen Ammoniakgehalt der Lösungen, sondern vielmehr auf deren zu hohe Temperatur und zu großen Ammonsalzgehalt zurück und schlägt vor, bei nicht höheren Temperaturen als 20° zu titrieren.

Die Behauptung Deckers (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1936; 1907), daß bei der Zinktitration nach Schaffner überschüssige Ammonsalze einen Mehrverbrauch von Natriumsulfid bedingen, wird von Haßreidter (ref. ebenda **21**, 495; 1908) als irrig widerlegt. Bei Überschuß von Natriumsalzen wird im Gegenteil weniger Natriumsulfid gebraucht.

Über die Anwendung von Eisen-, Kobalt-, Thallium-, Nitroprussidverbindungen und von Phenolphtalein als Indikatoren bei der Schaffnerschen Methode wird von Nissenson und Kettembeil (Chem.-Ztg. **29**, 951; 1905) referiert.

Walker (Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 325; 1904) erhitzt das Erz mit Salzsäure, dann Salpetersäure und endlich Schwefelsäure,

schließt unaufgeschlossenes Erz durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat auf, oxydiert die Lösung mit Ammoniak und Natriumsuperoxyd und führt in der so erhaltenen Lösung die Zinkbestimmung durch.

Die Aufschließung des Zinkerzes nach Fr. Meyer (Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 391; 1894) ist ähnlich der unten bei der deutschen Methode beschriebenen.

b) Deutsche Methode (mitgeteilt nach Nissenson und Kettembeil l. c.): 0,5 g Substanz (bei Zinkgehalt über 30 Proz.), sonst 1,0 g werden im Kolben eingewogen, mit 7 ccm konz. Salzsäure aufgekocht, bis aller Schwefelwasserstoff vertrieben ist. Dann wird mit 10 ccm eines Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches (7 : 3) abgeraucht, bis weiße Dämpfe entweichen, hierauf abkühlen gelassen, mit etwa 50 ccm heißem Wasser und bei anwesendem Kupfer mit 7 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 : 10) versetzt, dann aufgekocht, bis kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Bei Anwesenheit von Cadmium wird mit Schwefelwasserstoff gefällt und direkt in einen Erlenmeyer-Kolben filtriert. Wenn die Blende kupfer-, mangan- oder cadmiumhaltig ist, dann wird mit Bromwasser oder weniger gut mit Natrium-(Wasserstoff-) superoxyd oxydiert, mit 20 ccm Ammoniak gefällt, aufgekocht, filtriert, der Erlenmeyer-Kolben und der Niederschlag zweimal ausgewaschen, der Niederschlag mit heißer Salzsäure in den Erlenmeyerkolben zurückgelöst, wieder — eventuell nach nochmaliger Oxydation — mit Ammoniak gefällt, aufgekocht, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit kaltem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und über Nacht stehen gelassen. Die Titration geschieht mit einer Schwefelnatriumlösung, die ungefähr 40 g Schwefelnatrium und ca. 2 g Natriumbicarbonat in 1000 ccm enthält. Bei 0,5 g Einwage entspricht 1 ccm ungefähr 2 Proz. Zink. Zur Titerstellung werden zweimal 0,2—0,25 g chemisch reines Zink in 12 ccm verdünnter Salzsäure + 3 ccm Salpetersäure gelöst, verdünnt, mit 20 ccm Ammoniak versetzt, auf 500 ccm aufgefüllt und ebenfalls über Nacht stehen gelassen. Von diesen Titern wird der eine am Anfang, der andere am Ende einer Reihe von Analysen titriert.

Zur Ausführung bedient man sich des bleihaltigen Glanzpapiers (Polkapapier nach Schott S. 347), auf das man einen mit einem Glasrohr der Flüssigkeit entnommenen Tropfen fallen läßt, bis 20 zählt, dann einen Tropfen auf dieselbe Stelle fallen läßt, ihn sofort wegnimmt und sieht, ob der erste Tropfen sich als Fleck abhebt. Zur Kontrolle gibt man als Nachreaktion noch 0,2 ccm der Natriumsulfidlösung zu und wiederholt den Versuch. Die Reaktion muß dann entsprechend stärker sein.

Als Schnellmethode empfehlen Nissenson und Neumann (Chem.-Ztg. **19**, 1624; 1895) folgenden Arbeitsgang: 1 g Blende, Galmei oder Zinkasche wird in einem Halbliterkolben mit 14 ccm Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches erhitzt, mit 6 ccm Salpetersäure oxydiert und die Lösung nach Zusatz von 14 ccm Schwefelsäure (1 : 2) 5—10 Minuten lang gekocht,

bis die roten Dämpfe verschwunden sind. Man verdünnt mit Wasser, fällt mit 40 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,925), kocht auf, füllt bis zur Marke auf, filtriert 250 ccm ab und titriert.

B) Nach der Ferrocyankaliummethode von Galetti.

(Bull. Soc. Chim. Paris (2) **2**, 83; 1864; s. hierzu besonders De Koninck und Prost, Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 460, 564; 1896, und Nissenson und Kettembeil, Chem.-Ztg. **29**, 952; 1905, in beiden Abhandlungen zahlreiche Literaturangaben.) Die Ferrocyankaliummethode findet in England und Amerika häufig in der ihr von Schulz und Low (s. Low, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 198; 1900; Waring, ebenda **26**, 4; 1904; H. Salvin Pattinson, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 228; 1905 und Seaman, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 205; 1907) gegebenen Modifikation Anwendung. Koninck und Prost haben festgestellt, daß bei Zufügung von Ferrocyankalium zur Zinksalzlösung sich das Doppelsalz Kaliumzinkferrocyanür $[Fe_2(CN)_{12}]K_2Zn_3$ bildet, welches aber noch etwas Ferrocyanzink $[Fe(CN)_6]Zn_2$ enthält, das mit Ferrocyankalium sich allmählich nach:

$$3\,[Fe(CN)_6]Zn_2 + [Fe(CN)_6]K_4 = 2\,[Fe_2(CN)_{12}]K_2Zn_3$$

vollständig in Kaliumzinkferrocyanür umsetzt. Dieser Vorgang ist langsam verlaufend; Versuche haben ergeben, daß 15 Minuten hinreichen, um vollständige Umsetzung zu erreichen. Nach Koninck und Prost ist es vorteilhaft, mit einem Überschuß von Ferrocyankaliumlösung zu arbeiten und nach einer Viertelstunde mit einer bekannten Zinklösung zurückzutitrieren. Chlorammonium sowie Salzsäure in größeren Mengen bedingen einen Mehraufwand von Ferrocyankalium, so daß für genauere Versuche Titerstellung und Titration unter gleichen Bedingungen anzustellen sind. Ammonnitrat sowie Brom vermögen einen Teil des Ferrocyankaliums zu Ferrisalz zu oxydieren, und da letzteres Zink nicht fällt, so resultiert ein Mehrverbrauch an Ferrocyanür. Diesem Einfluß läßt sich durch geringen Zusatz von Natriumsulfid entgegenwirken. (Nissenson und Kettembeil (l. c.) konnten einen Einfluß der Oxydationsmittel nicht finden.) Mangan muß vorher abgeschieden werden, da es ebenfalls von Ferrocyankalium gefällt wird.

Titrationsmethode nach Schulz und Low (Journ. Soc. Chem. Ind. **11**, 846; 1892; Chem. News **67**, 5, 17; 1893; Low, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 198; 1900). Genau 0,5 g des Erzes werden in einem ca. 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 2 g Kaliumnitrat und 5 ccm konz. Salzsäure behandelt. Man dampft bis zur Hälfte ein, gibt 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumchlorat in starker Salpetersäure zu und verdampft zur Trockne unter fortwährender Bewegung über freier Flamme, um Stoßen zu vermeiden. (Das Kaliumnitrat verdünnt den Rückstand und begünstigt die spätere Extraktion des Zinks.) Man läßt erkalten, setzt 30 ccm einer ammoniakalischen Salmiaklösung (200 ccm Ammonchlorid in 500 ccm starkem Ammoniak und 350 ccm Wasser gelöst) hinzu, kocht zwei Minuten schwach, filtriert dann durch ein Filter (9 cm Durchmesser) und wäscht mit einer am-

moniakalischen Salmiaklösung (100 g Salmiak, 50 ccm konz. Ammoniak mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt). Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisiert und ein Überschuß von 6 ccm konz. Säure zugefügt[1]). Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 150 ccm werden 50 ccm kalt gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt, wodurch Kupfer und Cadmium gefällt werden. Wenn nur wenig Niederschlag entsteht, braucht er nicht abfiltriert zu werden. Die Flüssigkeit A ist nun für die Titration fertig.

Bereitung der Ferrocyankaliumlösung. Man löst 22 g Ferrocyankaliumkrystalle in Wasser, verdünnt auf 1000 ccm und stellt auf folgende Weise ein: Genau 0,100 g Zink werden in einem ca. 400 ccm fassenden Becherglas mit 6 ccm konz. Salzsäure gelöst und 10 g Ammonchlorid und 100 ccm kochendes Wasser zugefügt. Man titriert nun mit der Ferrocyankaliumlösung, bis ein Tropfen mit einer konzentrierten Urannitratlösung (ursprünglich wurde Uranacetatlösung verwendet) auf einer mit Vertiefungen versehenen Porzellanplatte bräunliche Färbung aufweist. 1 ccm der Lösung entspricht ungefähr 0,005 g Zn bzw. bei 0,5 g Erzeinwage ungefähr 1 Proz. Man liest den Bürettenstand ab, wartet noch einige Minuten und sieht nach, ob sich nicht in den vorhergehenden Tropfen die bräunliche Farbe entwickelt. In diesem Falle muß die Bürettenablesung entsprechend korrigiert werden. Ebenso muß durch einen blinden Versuch das Volumen der Ferrocyanidlösung, das bei Abwesenheit von Zink unter sonst gleichen Umständen die bräunliche Färbung hervorbringt, ermittelt und in Abzug gebracht werden.

Titration der Erzlösung. Man gießt ein Drittel der Flüssigkeit A ab und stellt es beiseite. Der Rest wird wie eben beschrieben titriert, hierauf wird der größere Teil der abgegossenen Portion zugefügt und wiederum der Endpunkt ermittelt. Endlich gießt man die letzten ccm der abgegossenen Portion zu, vollendet sorgfältig die Titration und korrigiert die Ablesung wie oben beschrieben.

H. S. Pattinson und Redpath (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 228; 1905) empfehlen die Methode von Schulz und Low mit folgenden Abänderungen: Das Erz wird anfangs nur mit Salzsäure behandelt, erst später wird nach und nach Salpetersäure zugesetzt. Die Extraktion mit Ammoniak und Ammonchlorid wird zweimal durchgeführt, und zwar wird jedesmal mit 1 g NH_4Cl und 3—5 ccm NH_4OH für je 1 g Erz extrahiert. Das Auswaschen geschieht mit einer 5 proz. Ammonchloridlösung. Seaman (Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 205; 1907) hat die Methode von Schulz und Low überprüft und empfiehlt folgenden Arbeitsgang: 0,5 g des Zinkerzes werden zuerst mit 7 ccm konz. Salpetersäure und dann mit 7 ccm Salzsäure übergossen, 15 Minuten bei einer Temperatur von höchstens 60° stehen gelassen, dann mit 7 g Ammonchlorid versetzt und auf einer Asbestplatte zur

[1]) Gerade bei dieser Acidität erfolgt die Ausfällung des Cadmiums mit Schwefelwasserstoff quantitativ, während das Blei in Lösung bleibt, aber auf die Titration keinen störenden Einfluß ausübt.

Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man mit 5 ccm Ammoniak und 15 ccm Bromwasser auf, kocht 3 Minuten, filtriert heiß und wäscht dreimal mit einer heißen Lösung von Ammoniak und Salmiak. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert und zur Fällung von Kupfer, Blei, Cadmium 3 Minuten lang mit einem Aluminiumblech in Berührung gebracht. Dann entfernt man das Blech, erhitzt zum Sieden und titriert, ohne die gefällten Metalle vorher zu entfernen, nach Zusatz von 5 ccm konz. Salzsäure nach den Angaben von Low. Das Flüssigkeitsvolumen soll bei den einzelnen Titrationen möglichst gleich sein und 150 oder 200 ccm betragen; man beginnt die Titration bei ca. 85°, so daß sie beendet ist, ehe die Flüssigkeit kälter als 40° geworden ist. Die Titerstellung der Ferrocyankaliumlösung geschieht auf reines Zinkoxyd.

Über fernere Ausführungsformen der Zinktitration mit Ferrocyankalium s. bei Nissenson und Kettembeil (Chem.-Ztg. **29**, 952; 1905). In Stolberg wird nach diesen Autoren wie bei der deutschen Methode nach Schaffner (S. 349) das Erz aufgeschlossen und bis inklusive der Eisenfällung genau wie dort verfahren. Das Titerzink wird mit 10 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, auf etwa 200 ccm verdünnt, mit 10 ccm Ammoniak versetzt und ebenfalls über Nacht in der Wärme stehen gelassen. Die Analyse und Titer werden am nächsten Tage vor dem Titrieren mit 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, gut aufgekocht und heiß titriert. Als Indikator dient entweder eine 1 proz. Urannitratlösung oder eine Ammonmolybdatlösung (9 g pro Liter). Da die Umsetzung nicht sofort vor sich geht, muß stets vor der Probenahme einige Zeit unter Umschütteln gewartet werden. Als Nachreaktion werden 0,2 ccm zugesetzt.

Im Auftrage der American Chemical Society hat eine Kommission die vergleichende Untersuchung der einzelnen Methoden durchgeführt und Stone und Waring (Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 262; 1907) berichten über die erhaltenen Ergebnisse. Die im Nachfolgenden beschriebene Aufschluß-Methode von Waring (ebenda **26**, 4, 1904; Chem. Zentralbl. **1904**, I, 694) ist für alle Zinkerze brauchbar (s. Jentsch, Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 155; 1894). Galmei, Willemit, Franklinit, Blende usw. werden mit Salzsäure oder Königswasser zersetzt und durch Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure die nitrosen Dämpfe vollkommen verjagt. Sind Zinkspinelle oder Aluminate zugegen, so wird der unlösliche Rückstand mit Soda-Boraxgemisch geschmolzen und die Lösung der Schmelze zur Hauptlösung zugesetzt. Silikate werden vor der Behandlung mit Salzsäure mit Soda geschmolzen. Die Kieselsäure kann in gelatinöser Form durch Filtration aus der Lösung entfernt und leicht ausgewaschen werden. Das Filtrat wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach angesäuert und durch 15—20 Minuten langes Kochen bei Gegenwart eines Streifens reinen Eisens alle bei der Schwefelwasserstoffällung mit dem Zink ausfallenden Metalle mit Ausnahme des Cadmiums gefällt. Soll nur Zink bestimmt werden, so wird mit Aluminium gearbeitet,

wobei Blei, Cadmium und die Metalle der Kupfergruppe gefällt werden. Es wird nun in einen 300 ccm-Kolben filtriert, Methylorange zugefügt, sehr verdünnte Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion unter beständigem Schwenken zugesetzt, wobei die sich ausscheidenden Hydroxyde sich nicht mehr vollkommen lösen. Dann wird tropfenweise 50 proz. Ameisensäure (D. 1, 12) bis zur bleibenden Rosafärbung und ½ ccm im Überschuß zugesetzt, auf 200—250 ccm verdünnt (100 ccm sollen nicht mehr als 0,15—0,2 g Zn enthalten) und auf ca. 80° erwärmt. Durch die heiße Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff in langsamem Strome geleitet. Das Zinksulfid wird abfiltriert und gewaschen, in ein großes Becherglas gespült, mit 10 ccm Salzsäure und heißem Wasser das zur Fällung benutzte Glas und das untere Ende des Einleitungsrohres abgespült und das saure Waschwasser allmählich durch das Filter auf den Niederschlag gebracht. Wenn das Volumen der Lösung 125 bis 130 ccm beträgt, dann wird das Zinksulfid durch gelindes Erwärmen gelöst. Ist Cadmium zugegen, so kann bei einiger Übung das Zinksulfid vollkommen gelöst werden, bevor Cadmiumsulfid in Lösung geht. Die Lösung des Schwefelzinks in verdünnter Salzsäure wird auf 60° oder höher erwärmt, mit heißem Wasser auf 200—250 ccm gebracht, etwas Ammonchlorid zugefügt und mit Ferrocyankalium titriert.

Bei kleinen Zinkmengen wird der Zinksulfidniederschlag nach dem Veraschen des noch feuchten Filters in einer Muffel bei niederer Temperatur (ca. 450°) in Zinkoxyd übergeführt (s. S. 355).

II. Gewichtsanalytische Methoden.

A) Bestimmung als Sulfid.

Methode von Schneider (Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes. **29**, 523; 1881). 1 g des getrockneten Erzes wird in einem Kölbchen mit langem Halse mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und bei Galmei mit 1 ccm, bei Blende mit 2 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und erhitzt, bis weiße Dämpfe von Schwefeltrioxyd entweichen. Nach dem Erkalten wird vorsichtig mit 70 ccm Wasser verdünnt. Geröstete Erze, überhaupt solche, welche in Salpeter-Schwefelsäure nicht löslich sind, müssen vorerst in Salzsäure gelöst und dann mit Schwefelsäure abgedampft werden.

In die heiße verdünnte Lösung wird ohne vorhergehende Filtration Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 15 Minuten langem Einleiten wird zum Kochen erhitzt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff wieder vertrieben ist. Der Niederschlag, der aus den Sulfiden von Kupfer, Arsen, Antimon usw. besteht, wird filtriert und mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert wurde, gewaschen. Das Filtrat, welches ca. 200 ccm beträgt, wird kochend heiß mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung versetzt, der gebildete Niederschlag mit einigen Tropfen Schwefelsäure wieder gelöst und nach dem Verdünnen auf 500—600 ccm das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Ähnlich dieser Methode ist die von Finkener (s. Nissenson,

Untersuchungsmethoden des Zinks, S. 77). Finkener löst 0,5—1 g in heißem Königswasser oder in mit Kaliumchlorat gesättigter Salpetersäure auf, setzt überschüssige, vorher verdünnte Schwefelsäure zu und kocht ein bis zur Entwicklung von SO_3-Dämpfen. Der dickflüssige Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, Schwefelwasserstoff eingeleitet, abfiltriert und mit schwefelsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Man kocht aus dem Filtrat den Schwefelwasserstoff weg, kühlt ab und neutralisiert mit Ammoniak (Kongopapier). Eine etwaige Trübung wird durch Zusatz einiger Tropfen Normalschwefelsäure beseitigt. Je nach dem Zinkgehalt verdünnt man die Lösung, daß 100 ccm nicht mehr als 100 mg Zink enthalten, und leitet 1½—2 Stunden ununterbrochen Schwefelwasserstoff ein. Nach 12 bis 18 Stunden filtriert man ab. Um das Zinksulfid als solches zu wägen, trocknet man nach Rose (Ann. d. Physik (3) **110**,128; 1860) das Filter mit dem Niederschlag, bringt soviel vom Zinksulfid als möglich in einen Rose tiegel, äschert das Filter für sich ein und fügt die Asche der Hauptmenge zu, bestreut den Inhalt des Tiegels mit reinem, beim Erhitzen einer Probe im Porzellantiegel keinen Rückstand hinterlassenden Schwefelpulver, setzt den Deckel auf, leitet Wasserstoff ein, erhitzt anfangs gelinde, dann bis zur Rotglut (nicht höher), läßt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt.

Weiß (Inaug.-Dissertat. München 1906, Nissenson l. c. S. 77) hat die Fällung des Zinks in neutraler und schwach saurer Lösung studiert und stellt folgende Leitsätze auf:

1. Sulfatlösungen sind den Chloridlösungen vorzuziehen.

2. Die Konzentration einer Sulfatlösung ist ohne Einfluß auf die Vollständigkeit der Fällung. Dies gilt von $^1/_{10}$ N.-Lösungen abwärts, also für Lösungen, die höchstens 0,4 g Zinkoxyd in 100 ccm enthalten.

3. Lösungen von dieser Konzentration dürfen von Beginn an soviel freie Schwefelsäure enthalten, daß sie $^1/_{100}$ normal sind.

4. Man muß behufs vollständiger Fällung so rasch Schwefelwasserstoff einleiten (ca. 8 Blasen pro Sekunde), als ohne Gefahr für das quantitative Arbeiten möglich ist.

5. Man muß ca. 40 Minuten einleiten, um vollständige Fällung zu erzielen.

6. Bei Temperaturen über 50° ist die Fällung unvollständig. Bei Zimmertemperatur fällt das Zink in einer für die Filtration geeigneten Form heraus.

7. Zum Auswaschen des Niederschlags genügt Wasser, bei Verwendung von Gooch-Tiegeln nur eine sehr geringe Menge.

Nach Nissenson und Kettembeil (l. c.) wird bei der Stolberger Gesellschaft wie bei der deutschen Ausführung der Schaffnerschen Methode (s. S. 349) aufgeschlossen und nach der Eisenfällung in einen Erlenmeyerkolben filtriert. Dann werden 10 ccm Eisessig zugesetzt, erwärmt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, in der Wärme ¼ Stunde stehen ge-

lassen, nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet, absitzen gelassen, filtriert und gut ausgewaschen.

Über andere gewichtsanalytische Methoden in essigsaurer Lösung vgl. Fresenius (Quantitative Analyse Bd. 2, S. 363) und Zimmermann (ebenda, S. 360), in ameisensaurer und citronensaurer Lösung vgl. bei Nissenson und Kettembeil (Chem.-Ztg. **29**, 953; 1905).

B) Bestimmung als Oxyd.

Zinkcarbonat, -nitrat, -oxalat lassen sich durch Glühen in Oxyd überführen. Die technisch wichtigste Methode ist die Umwandlung des Zinksulfids in Zinkoxyd durch Abrösten (Talbot, Amer. Journ. of Science (Sill., 2) **50**, 244; 1871; Blount, Chem.-Ztg. **17**, 918; 1893; Hattensaur, ebenda **29**, 1037; 1905). Weiß (Inaugural-Dissert. München 1906) fand, daß bei Anwendung eines Muffelofens die Abröstung bei ca. 850° leicht gelingt. Die Muffel darf nicht rissig sein und reduzierenden Feuergasen Einlaß gewähren, nach außen muß sie offen bleiben.

Nach Volhard (Ann. **198**, 331; 1879) läßt sich Zinkchlorid (ebenso auch Zinksulfid, ebenda **199**, 6; 1879; Murmann, Monatsh. f. Chem. **19**, 404; 1898) in Oxyd umwandeln, indem man die Lösung mit überschüssigem reinen gelben Quecksilberoxyd versetzt, am Wasserbade zur Trockne verdampft und unter einem gut ziehenden Abzuge zuerst gelinde, dann kräftig erhitzt (s. a. Hertng, Chem.-Ztg. **27**, 987; 1903).

C) Über die Natriumphosphat-, Oxalat- und Carbonatbestimmungsmethode s. Nissenson und Kettembeil (l. c) und Nissenson (Untersuchungsmethoden des Zinks).

III. Elektrolytische Methoden

(s. a. bei Nissenson und Kettembeil).

A) Methode von Nissenson mit Quecksilberkathode. (Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 761; 1903; Chem.-Ztg. **27**, 659; 1903). Die Behandlung des Erzes geschieht anfänglich wie bei der deutschen Methode nach Schaffner (S. 349), nur wird, um möglichst wenig Flüssigkeit zu haben, mit festem Persulfat oder Natriumsuperoxyd oxydiert. Das Flüssigkeitsvolumen darf 100 ccm nicht überschreiten, wenn man in der Platinschale arbeitet. Man versetzt mit genügender Menge Ammoniak, kocht auf, filtriert in die Platinschale, löst nach zweimaligem Auswaschen von Filter und Erlenmeyerkolben den Niederschlag nochmals, fällt und filtriert zum zweiten Male und fügt nun zum Elektrolyt 5 g Weinsäure. Als Kathode dient ein etwas gewölbtes Messingdrahtnetz von ca. 7 cm Durchmesser mit 400 Maschen pro qcm. Die Stromzufuhr geschieht durch einen Messingdraht von 1,5 mm Dicke, der mit dem Netz vernietet ist. Letzteres wird amalgamiert, indem man 1 Stunde lang Quecksilber mit 0,2 Ampere aus einer Quecksilber-

lösung darauf abscheidet. Die Elektrolyse dauert $1^1/_4$ Stunden bei 1,6 Amp. und 3,6 Volt und wird in heißer Lösung vorgenommen. Die Abscheidung ist tadellos, wenn kein freies Ammoniak vorhanden ist.

B) Elektrolyse mit bewegten Elektrolyten (s. Nissenson und Kettembeil (l. c.) ferner Nissenson, Monographie S. 68).

3. Blei. Die nach Nr. 2 gefällten Schwefelmetalle werden, wenn nötig, mit ziemlich konzentrierter Schwefelnatriumlösung digeriert; man verdünnt, filtriert, wäscht aus, löst den Rückstand samt Filter in verdünnter Salpetersäure, filtriert, dampft mit überschüssiger Schwefelsäure ein und bestimmt das Blei als Sulfat.

$$1\ \text{T. Pb}\,\text{SO}_4 = 0{,}6831\ \text{Pb}.$$

Waring (Eng. Min. Journ. **78**, 298; 1904; s. a. Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 342; 1905) löst je nach dem Bleigehalte 0,5—3 g in Salpetersäure und erhitzt hierauf mit 2—3 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Nach dem Verdünnen, Filtrieren, Waschen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Rückstand mit 15 bis 20 ccm heißer Ammoncarbonatlösung digeriert, das Bleicarbonat in 5—6 ccm heißem Eisessig gelöst und mit Ferrocyankaliumlösung (25 g in 2400 ccm Wasser) mit Uranacetat oder -nitrat als Indikator titriert und eine gestellte Zinkacetatlösung für die Rücktitration verwendet. Unter 50 mg Blei kann man gewichtsanalytisch bestimmen, indem man das Bleisulfat mit Ammonacetat in Lösung bringt, mit Salzsäure nachwäscht, mit Zink das Blei ausfällt und den Bleischwamm (nach dem Trocknen zwischen Filtrierpapier und über Schwefelsäure) wägt.

4. Kalk und Magnesia werden bestimmt, weil sie beim Rösten Schwefel binden. Man digeriert 2—5 g Blende mit 50 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 10) unter Erwärmen, dekantiert, wiederholt dies 1—2mal, wäscht den Rückstand aus, befreit die Filtrate durch Kochen von Schwefelwasserstoff, oxydiert mit Bromwasser, fällt mit kohlensäurefreiem Ammoniak und fällt aus dem Filtrat in bekannter Weise erst durch Ammoniumoxalat den Kalk (zu wägen nach starkem Glühen als Ca O) und aus dem Filtrat hiervon durch Ammoniumphosphat die Magnesia (vgl. später bei Sulfat, s. a. Waring, Eng. Min. Journ. **78**, 298; 1904).

5. Arsen wie oben S. 336.

6. Kohlensäure kann wie im Schwefelkies, S. 344, bestimmt werden. Diese Bestimmung ist selbst neben derjenigen von Ca O und Mg O noch von Interesse, da die Blende zuweilen Spateisenstein und Galmei enthält.

7. Fluor bestimmen Prost und Balthasar (nach Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 101; 1901) durch Mischen von 5 g Blende mit Quarzpulver, Erhitzen mit Schwefelsäure, Auffangen des Siliciumfluorids in Wasser, Abfiltrieren der ausgeschiedenen Kieselsäure, Fällung der

Kieselfluorwasserstoffsäure durch Kaliumchlorid und Alkohol und Wägen auf tariertem Filter. Dabei erhält man 0,6—0,8 Proz. des Fluors zu wenig.

Bein (Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 733; 1887) bestimmt das Fluor indirekt aus der wie oben erhaltenen Kieselsäure. Das Verfahren ist aber ungenau.

Bullnheimer (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 103; 1901) erhielt die besten Resultate durch eine Abänderung des bekannten Freseniusschen Verfahrens (Quant. Anal., 6. Aufl. I, 431) wie folgt. Einen Erlenmeyerkolben von 300—350 ccm Inhalt versieht man mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen für ein Thermometer, Zuleitungs- und Ableitungsrohr. Letzteres verbindet man mit einem mit Glaswolle gefüllten U-Rohre und dieses mit einer Winklerschen Schlange, welche durch Einstellen in Wasser gekühlt werden kann. An diese schließt sich eine Drehschmidtsche Waschflasche, gefüllt mit 80 ccm wässeriger Chlorkaliumlösung. Das Zuleitungsrohr wird, wie bei Fresenius, zur Einleitung von Luft benutzt, die durch Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet ist. Der Kolben wird beschickt mit ca. 2,5 g Blende, innig vermischt mit 3—5 g Quarzpulver, 20 g Chromsäure und 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Ist die Chromsäure nicht absolut trocken, so wird sie mit der Schwefelsäure schon vorher gemischt. Man verschließt rasch, schüttelt und beginnt das Einleiten von Luft, anfangs kalt, später mit langsamer Erwärmung auf ca. 80°. Wenn die Sauerstoffentwicklung nachzulassen beginnt, so erwärmt man von neuem, dieses Mal auf 150—160°. Solange Sauerstoff entwickelt wird, kann die Luftzuleitung unterbleiben. Die Reaktion geht manchmal ruhig, manchmal stürmisch. Nach 3stündigem Erwärmen ist alles Siliciumfluorid in die Vorlage übergetrieben; aus der Absorptionsflasche entweicht nichts mehr. Man entleert deren Inhalt, setzt ein gleiches Volum Alkohol zu, läßt etwas stehen und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Lauge unter Anwendung von Phenolphtalein. Man muß rasch titrieren und die erste Rötung gelten lassen (s. Penfield, Chem. News, **39**, 179; 1879).

8. Verwertbarer Schwefel. Man zieht von dem nach S. 345 gefundenen Gesamtschwefel ab:

Für 1 T. in Nr. 3 gefundenes		Pb:	0,1549 T.
- 1 - - - 4	-	Ca O:	0,5718 -
- 1 - - - 4	-	Mg O:	0,7954 -

Der Rest zeigt den für die Schwefelsäurefabrikation verwertbaren Schwefel an (derjenige des Schwerspats usw. bleibt schon im Auflösungsrückstande).

Betriebskontrolle.

Bei der Erzeugung der schwefligen Säure muß man achten auf die möglichst vollständige Ausnutzung des Rohmaterials und auf die richtige Zufuhr von Luft. Die letztere wird ausschließlich durch Untersuchung

der Röstgase kontrolliert; Zugmesser finden hier wohl selten Anwendung, während sie weiterhin, da wo die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure beginnt, sehr wichtig werden können.

I. Röstrückstand (Abbrände).

1. Bei **Rohschwefel** wird eine Untersuchung kaum nötig sein, weil die geringe Menge der Asche es schon äußerlich erkennen läßt, ob die Verbrennung vollständig war oder nicht. Eventuell untersucht man durch Glühen in einem Porzellanschälchen oder auch durch Oxydation mit Königswasser.

2. **Gasschwefel.** Hier bleibt eine größere Menge von Eisenoxyd, oft auch von Kalk usw. im Rückstande. Wegen des letzteren hat eine Bestimmung des Gesamtschwefels keinen Zweck. Hier kann man nur wieder nach der S. 320 angegebenen Methode den nutzbaren Schwefel bestimmen.

3. **Abbrände von Schwefelkies.** In den Abbränden von Schwefelkies kann Schwefel als Sulfid oder Sulfat vorhanden sein. Bei den blei- oder zinkhaltigen Kiesen ist eine vollständige Zerlegung der Sulfate im Pyritofen nicht möglich; bei den kupferhaltigen wird sie wegen der späteren Verarbeitung der Rückstände durch chlorierende Röstung gar nicht gewünscht. In diesen Fällen dürfen die Abbrände je nach den Umständen 3—5 Proz., ja bei gemischten Kiesen noch mehr Schwefel enthalten, während man bei reinen Eisenkiesen unter 1 Proz. herabkommen kann, wenigstens bei Feinkies.

In den Abbränden wird in der Regel nur der Gesamtschwefel bestimmt, bei kupferhaltigen öfters das Kupfer, seltener das Eisen.

Bestimmung des Schwefels. Hier wird seltener die nasse Aufschließung (S. 323) angewendet, teils weil sie umständlicher und langwieriger als bei frischem Kies ist, teils weil in diesem Falle keine so große Genauigkeit erforderlich ist und schnell zum Ziele führende trockene Methoden am Platze sind (S. 327 ff.) [1]). Jedoch auch von diesen sind manche gar zu unzuverlässig oder auch nicht genügend bequem. Das gilt z. B. von der Methode von Pelouze und von Kolbs Methode des Glühens mit Soda und Kupferoxyd (Lunge, Sodaind., 3. Aufl., I, 61).

Böckmann verfährt wie folgt:

a) Allgemeines. Von den aus den Kiesöfen kommenden Abbränden wird alle 12 Stunden eine Probe entnommen, so zwar, daß man sich für jeden Ofen eine besondere kleine und große mit der entsprechenden Ofennummer versehene Probekiste hält. Die Proben werden jeweils in den kleinen Kisten geholt und aus denselben in die zugehörigen, im Korridor des Laboratoriumsgebäudes stehenden großen Kisten

[1]) Die nasse Aufschließung gibt den nutzbaren, die trockenen Methoden den Gesamtschwefel an. Zuweilen wird auch der mit Wasser auslaugbare Sulfatschwefel bestimmt (Jene, Chem.-Ztg. **29**, 362; 1905; Mennicke, ebenda, S. 495; Gottlieb, ebenda, S. 688).

entleert. Nach Ablauf der Woche wird aus letzteren eine gute Durchschnittsprobe in einem großen eisernen Mörser zerstoßen, das erhaltene grobe Pulver kreisförmig auf einem Bogen Packpapier ausgebreitet und hiervon ein Quadrant unter Zuhilfenahme eines feinen Siebes feiner gepulvert. Das Pulver wird in die zugehörigen, die betreffenden Nummern der Kiesöfen tragenden Probefläschchen gefüllt. Einige Gramm des Pulvers werden nach und nach in einer Achatschale zu einem beim Reiben zwischen den Fingern unfühlbaren feinen Pulver verwandelt.

b) Zur Schwefelbestimmung nimmt man je 1,5—2 g der feinstgepulverten Kiesabbrände, mischt sie in einer großen Platinschale mit ca. 25 g des Gemisches von 6 T. kohlensaurem Natron und 1 T. chlorsaurem Kali mit Hilfe eines an einem Holzstiele befestigten Achatpistilles und schmilzt die Mischung vor dem Gebläse. Die handwarme Schmelze wird mit heißem Wasser übergossen und ausgekocht und die Lösung samt Niederschlag in ein 250 ccm-Kölbchen gespült. Nach dem Abkühlen (unter fließendem Wasser) wird bis zur Marke aufgefüllt und $^8/_{10}$ der Flüssigkeit mittels Faltenfilters in ein 200 ccm-Kölbchen filtriert. Das geringe Volumen des unlöslichen Teiles der Schmelze (Eisenoxyd, Kupferoxyd usw.) kann hierbei außer Rechnung gelassen werden. Die Schwefelsäure wird nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure in bekannter Weise bestimmt.

Weit schneller als diese Methode von Böckmann arbeitet diejenige von Watson (Journ. Soc. Chem. Ind. **7**, 305; 1888), die aber in ihrer ursprünglichen Form kaum brauchbar ist, weil es fast unmöglich ist, das Durchgehen von feinstverteiltem Eisenoxyd durch das Filter zu verhüten, was die Erkennung der Endreaktion beim Titrieren hindert. Dieser Übelstand wird ganz vermieden durch die von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 447; 1892) und Lunge und Stierlin (ebenda **19**, 21; 1906) eingeführte Abänderung, wodurch diese Methode sehr bequem, schnell, bis auf 0,1 Proz. zuverlässig und infolge der Anwendung von Kaliumchlorat auch auf zinkhaltige Abbrände anwendbar geworden ist. Die Lunge-Stierlinsche Methode besteht in folgendem:

Genau 2 gr Natriumbicarbonat von bekanntem alkalimetrischen Titer werden in einem Nickeltiegel von 20 bis 30 ccm Inhalt mittels eines abgeplatteten Glasstabes innigst mit 3,207 g des analysenfein gepulverten und durch Müllergaze gebeutelten Abbrandes und mit 2 g fein zerriebenen Kaliumchlorats gemischt, 30 Minuten über einer 3 bis 4 cm hohen Flamme, deren Spitze noch etwa 2—3 cm vom Tiegelboden entfernt ist, darauf weitere 20 Minuten mit größerer Flamme, deren Spitze eben bis zum Boden des Tiegels reicht und schließlich 10 Minuten mit noch stärkerer Flamme erhitzt, so daß der Tiegelboden deutlich rotglühend wird, der Inhalt jedoch nicht zum Schmelzen kommt, sondern nur sintert. Der Tiegel muß während des Erhitzens bedeckt sein, und darf kein Umrühren darin stattfinden, weil sonst entweichendes Kohlendioxyd und Sauerstoff Verstäuben veranlassen würden. Der

Inhalt des Tiegels wird nun in eine Porzellanschale entleert und mit Wasser nachgewaschen, gekocht unter Zusatz von 25 ccm konzentrierter, völlig neutraler und von Chlormagnesium völlig freier Kochsalzlösung (ohne diesen Zusatz ist es oft schwer zu vermeiden, daß später etwas Eisenoxyd durchs Filter geht), bis sich eben Kochsalz auszuscheiden beginnt, dann das Unlösliche durch ein Filter „Schleicher & Schüll Nr. 590" abfiltriert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit kochsalzhaltigem (neutral reagierendem) Wasser ausgewaschen, die Lösung abgekühlt und mit Methylorange und Normalsalzsäure (von der jedes ccm 0,053 g $Na_2CO_3 = 0{,}016035$ g S anzeigt) titriert. Wenn 2 g Bicarbonat A ccm und die Lösung beim Rücktitrieren B ccm der $^1/_1$ N.-Salzsäure brauchen, so ist der Prozentgehalt an Schwefel $= \frac{A - B}{2}$. Verwendet man $^1/_5$ N.-Salzsäure, so wird dieser Ausdruck $\frac{A - B}{10}$.

Die ursprüngliche Methode von Watson-Lunge verwendet kein Kaliumchlorat und ist nur für zinkfreie Abbrände brauchbar, bei zinkhaltigen Abbränden gibt sie viel zu niedrige Resultate. Lunge und Stierlin können den Ersatz von Natriumbicarbonat durch Soda nicht empfehlen, da diese die Masse zu wenig porös und daher ungeeignet für bequemes Auswaschen macht.

Die Lunge-Stierlinsche Methode ergibt den Gesamtschwefel und nicht den „nutzbaren" Schwefel in den Abbränden, da auch unlösliche Sulfate (z. B. Baryumsulfat) beim Erhitzen mit Natriumbicarbonat und Kaliumchlorat in lösliche Form übergeführt werden.

Bei hochschwefelhaltigen Abbränden (mit mehr als 6 Proz. Schwefel) empfehlen Lunge und Stierlin (l. c.), um vollständige Oxydation zu erzielen und Schmelzen zu verhüten, folgende Mischung: 1,6035 g Abbrand, 2,000 g Natriumbicarbonat, 4 g Kaliumchlorat und 2—3 g schwefelfreies Eisenoxyd. Die Erhitzung und weitere Behandlung des Tiegelinhalts wird, wie oben beschrieben, durchgeführt. Bei Anwendung von Normalsalzsäure ergibt sich der Prozentgehalt an Schwefel gleich A—B.

Die Duisburger Kupferhütte bestimmt den Schwefel in Abbränden nach demselben Verfahren wie im Kies (S. 323), löst aber die Substanz in Salpetersäure mit nur wenigen Tropfen Salzsäure, da bei Anwendung von mehr Salzsäure zuweilen Schwefelwasserstoff entweicht.

List wendet auch für Abbrände die S. 327 beschriebene Aufschließung mit Natriumsuperoxyd an.

Folgendes Verfahren dient in einer der größten französischen Fabriken zur regelmäßigen täglichen Betriebskontrolle, wobei die Ausführung einer ganzen Anzahl von Bestimmungen des Schwefels in Abbränden zu gleicher Zeit stattfindet und man verhältnismäßig sehr schnell zum Ziele kommt. Dieses Verfahren beruht darauf, daß bei Rotglut Wasserstoff alle Verbindungen des Schwefels mit Eisen unter Bildung

von Schwefelwasserstoff zersetzt. Der H_2S tritt in eine titrierte Silberlösung ein und wird durch Rücktitrieren derselben nach dem Volhardschen Verfahren (S. 150) bestimmt. Man verfährt wie folgt. In einem durch einen 6 flammigen Bunsenbrenner geheizten Gasofen liegen mehrere Porzellanrohre, die an beiden Enden durch nicht-vulkanisierte Kautschukstopfen mit hindurchgehenden Glasröhren verschlossen sind. Auf der einen Seite kommunizieren sie dadurch mit einem vom Wasserstoffapparat herkommenden, mit entsprechend vielen Abzweigungen und Quetschhähnen versehenen Rohre, auf der andern Seite mit senkrecht abgebogenen Röhren, die in kleine Standgläser tauchen. Der Wasserstoff wird vorher durch Waschen mit Silbernitratlösung von etwa beigemischtem H_2S befreit. Die Porzellanröhren, Stopfen, Ausgangsröhren und Standgläser jeder Serie sind mit derselben Nummer bezeichnet.

Durch einen Kontrollversuch überzeugt man sich zunächst, daß beim Durchleiten von Wasserstoff in den mit Silbernitrat beschickten Standgläsern kein Niederschlag entsteht. Dann führt man in jedes Porzellanrohr genau 1 g fein geriebene Abbrände in einem nummerierten Schiffchen ein, das man durch einen Glasstab von bestimmter Länge auf den richtigen Platz stößt, und beschickt jedes Standglas mit 25 ccm Silbernitratlösung, enthaltend 10,598 g $AgNO_3$ (entsprechend 3,6468 g NaCl) im Liter. Dann läßt man Wasserstoff durchströmen, wobei man mittels der Schraubenquetschhähne den Strom auf 2—3 Blasen pro Minute reguliert. Nach 10 Minuten, wenn alle Luft ausgetrieben ist, zündet man das Gas des Ofens an und erhitzt erst langsam, dann allmählich bis zur Rotglut. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden ist die Entschwefelung beendigt, was sich dadurch kenntlich macht, daß in dem vorgelegten Silbernitrat keine weitere Trübung entsteht und das schwarze Schwefelsilber sich gut absetzt. Dann löscht man den Ofen allmählich aus und unterbricht den Wasserstoffstrom. Hierauf nimmt man eines der Standgläser nach dem andern vor, ohne den Niederschlag zu entfernen, setzt 1 ccm (nicht darüber!) Eisenindikator hinzu (2,5 g Ferrinitrat, aufgelöst in 100 ccm Salpetersäure von 40° Bé.) und titriert sofort mit Rhodanammoniumlösung bis zu bleibender Rosafärbung. Die Rhodanlösung enthält 4,749 g im Liter und sollte genau mit der Silberlösung stimmen. Wenn man die verbrauchten ccm Rhodanlösung mit a bezeichnet, so zeigt $\frac{25 - a}{10}$ den Prozentgehalt an Schwefel in den Abbränden an.

Die Methode von Ebaugh und Sprague (S. 328) gibt bei Kiesabbränden recht gute Resultate.

Das Kupfer bestimmt die Duisburger Hütte, wie auf S. 342 beschrieben; doch wird die Auflösung von 1 g der Probe durch Salzsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure bewirkt, und wird hier von dem elektrolytisch abgeschiedenen Kupfer kein Abzug für Wismut und Antimon gemacht. Vgl. auch das Verfahren von Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. **16**, 338; 1877).

List (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 416; 1903) glüht 5 g Abbrand

mit 5 g Natriumbicarbonat im Eisentiegel, wodurch das Eisenoxyd leicht löslich in konzentrierter Salzsäure wird, und bestimmt in dieser Lösung das Kupfer wie im frischen Kies; vgl. S. 343.

Eisen. Man bringt es durch anhaltendes Erwärmen von 0,5 g Abbränden mit konzentrierter Salzsäure in Lösung, reduziert die kochende Lösung durch eisenfreies Zink oder bequemer durch Zinnchlorür, dessen Überschuß durch etwas Lösung von Quecksilberchlorid weggenommen wird, und gießt die so erhaltene Lösung von Eisenchlorür in 0,5 Liter Wasser, welches man mit ca. 2 g Mangansulfat versetzt und durch 1 bis 2 Tropfen Permanganatlösung eben gerötet hat. Der Eisengehalt wird nun durch Austitrieren mit $^1/_{10}$ normaler Permanganatlösung bestimmt, von welcher jedes ccm 0,005585 g oder bei 0,5 g Abbränden je 1,117 Proz. Fe anzeigt.

4. Abbrände von Zinkblende.

a) Die gravimetrische Schwefelbestimmung erfolgt wie bei der Rohblende (S. 345), indes kann für die tägliche Kontrolle der Röstöfen die Fällung des Eisens mit Ammoniak ausgelassen werden. Als rohe Probe in der Hütte selbst erwärmt der Meister das Röstgut mit 10 ccm Salzsäure (1 : 2) in einem Kölbchen, in dessen Hals er ein mit neutraler oder schwach alkalischer Bleiacetatlösung durchfeuchtetes Papierstreifchen hält, und beurteilt an dem Grade der Bräunung den Röstungsgrad der Post (Meyer, Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 392; 1894).

b) Die titrimetrische Bestimmung wird nach Lunge-Stierlin, wie S. 359 beschrieben, durchgeführt. Bei hohem Zinkgehalt kommt es vor, daß infolge Ausscheidung von Zinkoxyd und Carbonat beim Titrieren eine Trübung eintritt, welche die Erkennung der „Übergangsfarbe" des Methylorange erschwert. Bei solchen Materialien wird besser sowohl der Titer des reinen Bicarbonats wie derjenige der am Schlusse erhaltenen Lösung auf ausgesprochen rote Färbung des Indikators bezogen.

In vielen Industriebezirken herrscht die für Produzenten wie für Konsumenten bindende Übereinkunft, daß als „schädlicher" bzw. noch „austreibbarer" Schwefel (c) die Differenz zwischen Totalschwefelgehalt (a) und der Summe des den im Röstrückstande enthaltenen Sulfaten von Blei, Calcium, Magnesium, Baryum entsprechenden Schwefels (b) zu verstehen ist. Die Differenz a — b = c entspricht demjenigen Schwefel, der als Zinksulfatschwefel (d) und als Zinksulfidschwefel (e) noch im Röstgut vorhanden ist. Haßreidter (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 137; 1906) befürwortet mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Annahme, daß die oben genannten Elemente wirklich als Sulfate im Röstgut vorhanden seien, die direkte Bestimmung des „schädlichen" Schwefels (c) durch Bestimmung des Zinksulfatschwefels (d) und des Sulfidschwefels (e), also aus der Summe (d + e), auf folgende Weise:

Zinksulfatschwefel (d): Man extrahiert in einem $^1/_4$ l-Kolben 25 g des Röstgutes mit warmem Wasser, füllt nach dem Er-

kalten mit Wasser auf, filtriert und bestimmt in 200 ccm des Filtrats das Zink (plus eventuell mitgelöstem Cadmium) nach der Schaffnerschen Methode. — 65,37 Teile Zink entsprechen 32,07 Teilen Schwefel, als Zinksulfat vorhanden.

Sulfidschwefel: 2—3 g Röstgut werden nach V. Haßreidter und P. van Zuylen (S. 329) mittels Zinnchlorür-Salzsäure (30 g chem. reines Zinn in 1 Liter Salzsäure 1,19 gelöst) in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben kochend gelöst und der quantitativ in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff durch eine mit 30—40 ccm Bromsalzsäure beschickte Zehnkugelröhre geleitet, wobei die Umsetzung in Schwefelsäure stattfindet.

Bromsalzsäure ist dem Wasserstoffsuperoxyd vorzuziehen, weil erstere gestattet, den Verlauf der Reaktion im Zehnkugelrohr, die sich durch allmähliche Entfärbung des Oxydationsmittels kundgibt, zu verfolgen, und man daher stets in die Lage gesetzt ist, zu erkennen, ob das Oxydationsmittel im Überschuß vorhanden war. — Nach Entfernung des überschüssigen Broms und annähernder Neutralisation der Salzsäure mittels Natriumcarbonats, wird die Schwefelsäure mittels Baryumchlorids gefällt.

Die direkte Bestimmung der Sulfate von Calcium, Magnesium und Blei kann auch durch die unsichere „Extraktionsmethode" mit Ammonacetat in essigsaurer Lösung oder mit Salzsäure bei Luftabschluß erfolgen. Hierbei geht auch das im Röstgut vorhandene Zinksulfat in Lösung. Es muß daher für sich allein dadurch bestimmt werden, daß man eine nicht zu geringe Menge gerösteter Blende mit Wasser auszieht, das in Lösung gegangene Zinksulfat bestimmt und dessen Schwefel in Rechnung zieht.

Das Zink wird nach S. 346ff bestimmt.

II. Untersuchung der Röstgase und der Abgase von Kontaktschwefelsäureanhydrid-Fabriken.

Die Untersuchung der Röstgase wurde früher nur auf die Ermittelung der Volumprozente von Schwefeldioxyd ausgedehnt, wozu allgemein die Methode von Reich[1]) in Anwendung kommt, meist allerdings wohl mit Benutzung des dafür von Lunge angegebenen einfachen Apparates (s. u.).

Es hat sich aber gezeigt, daß die Röstgase stets Schwefeltrioxyd enthalten, das durch jene Probe nicht angezeigt wird, und das entweder nützlich (wie bei der Schwefelsäurefabrikation) oder schädlich (bei der Darstellung von Sulfitlauge für die Zellulosefabrikation) sein kann.

[1]) F. Reich, „Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauches bei den fiskalischen Hüttenwerken zu Freiberg. Freiberg 1858." Separatabdruck aus B. u. H. Ztg.; ferner in Winkler, Industriegase II, 350; Lunge, Sodaind. 3. Aufl. I, 356.

Die Menge des Trioxyds kann bis 10 Proz. des Schwefelgehaltes der Röstgase ansteigen. Wenn man nur das Dioxyd bestimmt, kann man zu ganz falschen Schlüssen bezüglich der Beschaffenheit der Gase kommen (wie schon früher F. Fischer (Dinglers Journ. **258**, 28; 1885) auf anderem Wege nachgewiesen hatte). Lunge hat daher vorgeschlagen (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 563; 1890), den Gehalt der Röstgase an Gesamtsäure, d. h. $SO_2 + SO_3$, zu bestimmen, indem man die Gase statt durch Jodlösung durch mit Phenolphtalein versetzte Natronlauge leitet, bis Entfärbung eingetreten ist. Ein anderer Indikator ist hier nicht zulässig, weil nur das Phenolphtalein auf SO_2 und SO_3 ganz gleichförmig bis zur Bildung von Na_2SO_3 und Na_2SO_4 einwirkt (S. 84 u. 92). Für die Bedürfnisse der Schwefelsäurefabrikation genügt meist die Lunge sche Probe; daneben mag man nach Belieben auch die Reich sche anwenden. Beide nebeneinander sind anzuwenden für die zur Darstellung von Sulfitlaugen zu verwendenden Gase sowie für den Fall, daß man aus Röstgasen SO_3 darstellt und den Rest von SO_2 event. in Bleikammern verarbeitet.

a) Bestimmung des Schwefeldioxyds nach Reich. Man saugt das Röstgas mittels eines Aspirators durch Wasser, das mit einer bestimmten Anzahl von Kubikzentimetern Jodlösung und mit Stärkelösung versetzt ist. Die Entfärbung der Flüssigkeit zeigt das Ende des Versuches an. Aus der in einem Meßzylinder aufgefangenen, dem nicht absorbierten Gase gleichen Wassermenge und aus dem berechneten Volumen der absorbierten schwefligen Säure berechnet man den Gehalt des Röstgases an Volumprozenten SO_2.

Die Einrichtung des (von Lunge modifizierten) Reich schen Apparates geht aus Fig. 130 hervor. Flasche *A* hat etwa 200 ccm, Flasche *B* 1 Liter Inhalt. Man füllt zunächst *A* nach Wegnahme des Kautschukpfropfens *d* etwa bis zum vierten Teil mit destilliertem Wasser und fügt etwas Stärkelösung, Natriumbicarbonat [1]) und so viel Jodlösung zu, daß sich das Wasser intensiv blau färbt. Flasche *B* wird mit Wasser fast voll gefüllt. Den Kork *c* setzt man in das Loch, welches in dem Leitungsrohr zum Zweck dieser Untersuchung angebracht ist.

Es handelt sich nun zunächst darum, den Apparat auf dichten Schluß zu prüfen. Man schließt zu diesem Zweck den Quetschhahn *m* und öffnet den Quetschhahn *i*. Es darf nur kurze Zeit Wasser ausfließen. Im anderen Falle ist der Apparat undicht, und muß unbedingt für dichten Schluß gesorgt werden.

Nunmehr muß man den Kautschukschlauch *b* und die Röhre *a* mit dem zu untersuchenden Röstgase füllen. Zu diesem Zwecke öffnet man zuerst Hahn *m* und dann Hahn *i* so weit, daß das Wasser langsam ausfließt, und das angesaugte Gas in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und emporsteigt. Sowie die Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, schließt man Hahn *i* und gießt durch die Öffnung *d* 10 ccm $^1/_{10}$ N-Jodlösung.

[1]) Dieses erhöht die Absorptionsfähigkeit der Jodlösung und beugt gleichzeitig allen etwaigen Unregelmäßigkeiten im Verlaufe der Reaktion vor.

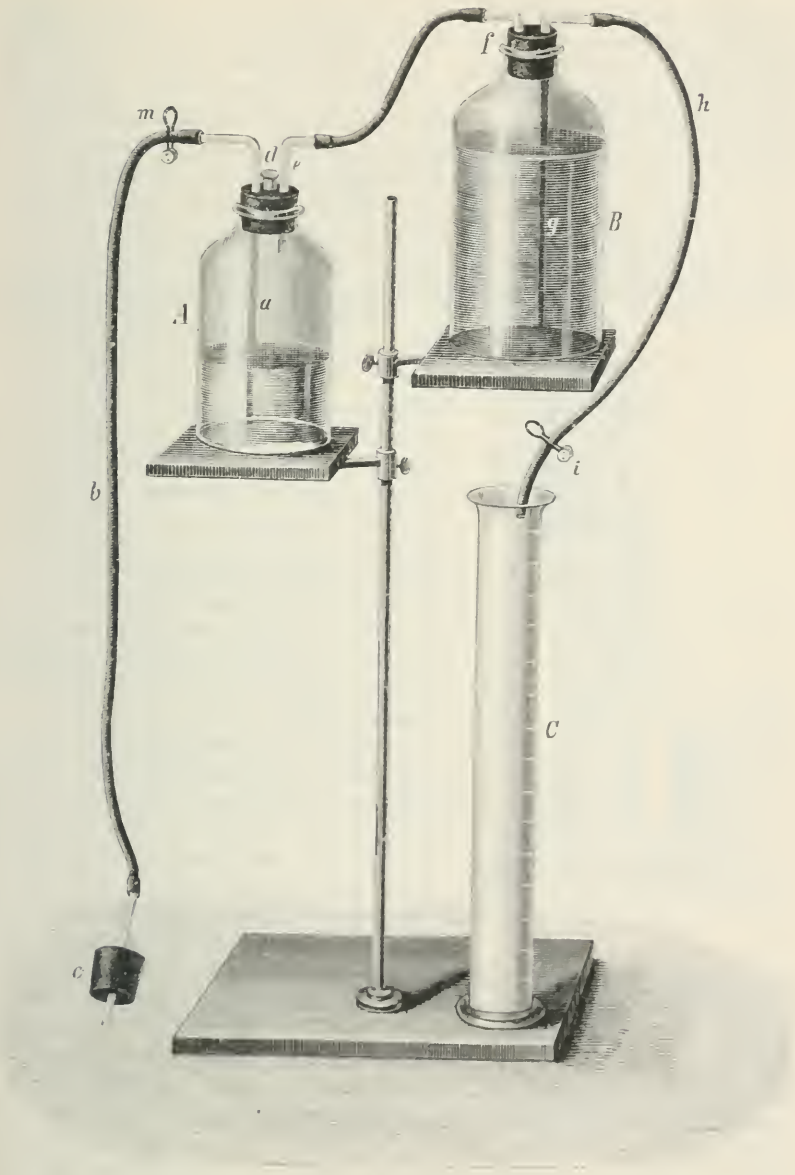


Fig. 130.

Vor Beginn der Bestimmung muß nun noch das anzusaugende Gas bis an das untere Ende der Röhre *a* herabgedrückt werden, damit die in *A* enthaltene Luft auf denselben Verdünnungsgrad gebracht wird, der bei der nachherigen Beobachtung vorhanden ist. Man öffnet

zu diesem Zweck vorsichtig den Quetschhahn *i*, bis das Röstgas bis zur unteren Spitze von *a* herabgedrückt ist. Nun schließt man rasch *i*, schüttet das in *C* angesammelte Wasser weg und stellt den Meßzylinder wieder unter. Hierauf öffnet man mit der einen Hand den Quetschhahn *i* und schwenkt mit der anderen Hand die Flasche *A* solange um, bis Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Alsdann schließt man *i* und liest das ausgelaufene Wasservolumen ab.

H j a l m a r L j u n g h (Chem.-Ztg. **33**, 143; 1909) beschreibt eine zweckmäßige Anordnung des R e i c h schen Apparats, wobei erforderliche Druckkorrektionen (wenn mit Röstgasmischungen unter Druck gearbeitet wird) in einfacher Weise vorgenommen werden können.

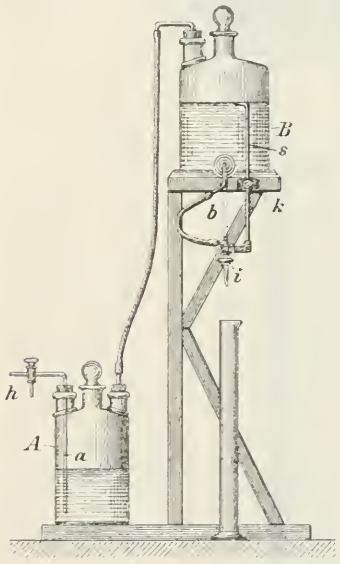


Fig. 131.

Das Abflußrohr *b* (Fig. 131) wird durchschnitten und die Enden so gebogen, daß sie durch einen dickwandigen Gummischlauch wieder vereinigt werden können. Das jetzt frei bewegliche Rohrstück mit dem Abflußhahn *i* wird am unteren Ende einer senkrecht angebrachten Metallstange *s* mit horizontal abgebogener Spitze mittels einer Klammer angebracht. Die Spitze dient zur Einstellung auf das veränderliche Wasserniveau der Flasche. Mittels der Klemmschraube *k* kann das Feststellen in beliebiger Höhe erfolgen.

Eine SO_2-Bestimmung wird in folgender Weise durchgeführt: Durch Öffnung des Hahnes *h* wird das Zuleitungsrohr mit frischem Gase gefüllt; gleichzeitig wird in die Flasche *A* eine abgemessene Menge Jodlösung eingefüllt. Nach Verschluß der Flasche wird Hahn *i* geöffnet und die Spitze der Stange *s* auf das bald ins Gleichgewicht sich einstellende Wasserniveau der Flasche *B* eingestellt. Nun wird durch Drehung von *h* der Gasstrom durch das enge Rohr *a* in die Jodlösung eingeleitet. Der nicht absorbierte Gasanteil geht in die Flasche *B*, das von ihm verdrängte Wasser wird aufgefangen. Im Momente der Entfärbung der Jodlösung wird *h* geschlossen, bald darauf hört der Wasserabfluß aus *B* auf. Man stellt nun die Spitze *s* wieder auf das Wasserniveau ein, wobei etwas Wasser abfließt, und ermittelt nun das Volumen des verdrängten Wassers.

Die B e r e c h n u n g ist folgende. Da der Prozeß nach der Gleichung $2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,JH + SO_4\,H_2$ verläuft, so entsprechen die angewendeten 10 ccm Zehntelnormaljodlösung (= 0,12692 g J) 0,032035 g SO_2. Die Rechnung ergibt, daß diese Gewichtsmenge schwefliger

Säure gleich ist 10,95 ccm SO_2 bei 0° und 760 mm. Angenommen nun, es seien 128 ccm Wasser ausgelaufen, so entsprechen diese einem gleichen Volumen durchgesaugten, durch die Jodlösung nicht absorbierbaren Gases. Im ganzen wurden demnach 128 + 10,95 = 138,95 ccm Röstgas angesaugt. Es sind also vorhanden Volumenprozente SO_2:

$$\frac{10{,}95 \times 100}{138{,}95} = 7.88 \text{ Proz.}$$

Folgende Tabelle macht diese Berechnung überflüssig:

Kubikzentimeter ausgefloss. Wasser	Gehalt d. Röstgases an Volumproz. SO_2	Kubikzemtimeter ausgefloss. Wasser	Gehalt d. Röstgases an Volumproz. SO_2
80.3	12	126.0	8
84.3	11.5	135.1	7.5
88.6	11	145.5	7
93.4	10.5	157.6	6.5
98.6	10	171.6	6
104.4	9.5	188.2	5.5
110.8	9	208.1	5
117.9	8.5		

Hierbei ist keine Rücksicht auf Temperatur und Barometerstand genommen; will man diese beobachten, so reduziert man das abgelesene Volumen auf 0° und 760 mm (z. B. nach den Tabellen Nr. V bis VIII) und sucht es dann in obiger Tabelle auf. (Die Addition der 10,95 ccm ist beim Gebrauch der Tabelle nicht mehr erforderlich.)

Die Reichsche Methode ist in dieser Form nur bei Gegenwart geringer Mengen Stickstoffsäuren anwendbar. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure verbraucht man ein größeres Gasvolumen, um eine Jodlösung von bestimmten Gehalt zu entfärben, d. h. der Schwefeldioxydgehalt der Gase wird zu klein gefunden. Der Grund liegt in dem Umstande, daß der bei der Reaktion gebildete Jodwasserstoff durch die salpetrige Säure zu Jod oxydiert wird und dadurch neue Mengen SO_2 zur Reduktion verbraucht werden. Um den Gehalt der Bleikammergase und der Austrittsgase aus der Bleikammer an Schwefeldioxyd zu ermitteln, fügt Raschig (Zeitschrift f. angew. Chem. 22, 1182; 1909) zur Füllung des Reichschen Apparates, — 10 ccm $^1/_{10}$ N-Jodlösung, 100 ccm Wasser und etwas Stärke — noch 10 ccm einer kaltgesättigten Natriumacetatlösung. Man verfährt bei der Bestimmung wie S. 364 beschrieben, sorgt aber dafür, daß keine Tröpfchen Schwefelsäure zur Jodlösung treten, indem man die Gase durch ein Röhrchen mit Glaswolle streichen läßt. Die Nachbläuung tritt dann nicht ein, da das aus salpetriger Säure (resp. dem molekularen Gemisch NO + NO_2) entstandene Natriumnitrit und das gebildete Natriumsulfit aufeinander nicht einwirken.

Diese Reaktion ermöglicht neben der Bestimmung der schwefligen Säure noch die der nitrosen Gase durchzuführen, indem man nach der Bestimmung der schwefligen Säure einen Tropfen

Phenolphalein zur entfärbten Probe gibt und mit $^1/_{10}$ N-Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert. Von der gefundenen Anzahl ccm sind 10 ccm für die Jodwasserstoffsäure aus der $^1/_{10}$ N-Jodlösung, ferner weitere 10 ccm für die entstandene Schwefelsäure nach

$$SO_2 + J_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$$

in Abzug zu bringen. Der Mehrverbrauch an $^1/_{10}$ N-Natronlauge über diese 20 ccm zeigt Salpetersäure oder salpetrige Säure an.

b) **Bestimmung der Gesamtsäure** ($SO_2 + SO_3$) **nach Lunge.** Hierzu dient derselbe Apparat, in welchem aber die Absorptionsflasche am besten mit einem Gaseintrittsrohre versehen ist, welches unten geschlossen und in dem unterhalb der Flüssigkeit befindlichen Teile mit vielen kleinen Öffnungen versehen ist, um den Gasstrom zu zerteilen (Fig. 132). Die Gase werden durch eine mit Phenolphtalein gefärbte Zehntel-Normalnatronlauge unter fortwährendem Schütteln der Flasche so lange durchgeleitet, bis die Farbe eben verschwunden ist. Die Gesamtsäure wird meist als Schwefeldioxyd berechnet, wozu die unter a) gegebene Tabelle benutzt werden kann. (Nähere Beschreibung und Belege bei Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 563; 1890.)

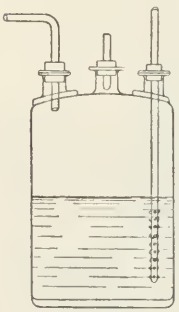


Fig. 132.

In beiden Fällen (a und b) kann unter Umständen durch arsenige Säure, die sich im Absaugerohr ansammelt, ein Fehler begangen werden, gegen den man sich durch Filtrieren des Gases durch Asbest schützen kann.

Die von Lunge nicht nur für diesen Zweck, sondern auch für die Reichsche Probe benutzte Absorptionsflasche zeigt Fig. 132. Bei seinen Versuchen faßte sie 410 ccm und wurde beschickt mit 230 ccm Wasser, 10 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und 3 Tropfen Phenolphtaleinlösung. Das Durchsaugen des Gases wurde nicht in der sonst vorgeschriebenen Weise ohne Absetzen vorgenommen, sondern vielmehr nach Durchsaugen einer gewissen Menge, welche jedenfalls weit geringer als der freie Raum der Flasche war, innegehalten, etwa $^1/_2$ Minute geschüttelt, wieder mehr Gas durchgesogen, usf. Namentlich zuletzt ist längeres Schütteln notwendig, um zu beobachten, ob noch eine Spur von Rosafärbung vorhanden ist, wozu man sich am besten einer weißen Unterlage bedient.

Im englischen Inspektionsberichte für Sodafabriken Nr. 34 (1897) S. 22 ist eine Absorptionsflasche beschrieben, welche auch für die schlimmsten Fälle, nämlich bei der Behandlung von Säurenebeln, gute Dienste leistet, und die des Zusammenhanges wegen hier beschrieben werden möge, obwohl sie wegen der Anwendung von Kautschuk für Jodlösung gar nicht brauchbar ist, wohl aber für die Lunge sche Probe, für Salzsäuregase und viele andere Fälle. Das Gas tritt (Fig. 133, welche $^1/_2$ Naturgröße besitzt) durch das unten geschlossene, 8 mm weite,

unten mit einigen kleinen Löchern versehene Rohr *a* zunächst in ein unten offenes Kugelrohr *b*, dessen obere Kugel mit kleinen Abschnitten eines Kautschukröhrchens angefüllt ist. Diese Kautschukringe werden durch den Gasstrom in Bewegung erhalten, und das Gas wird dadurch in gründlichste Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit gebracht. Es kommt hierbei auf die richtigen Abmessungen an. Die untere Öffnung von *b* hat einen Durchmesser von 6 mm, die untere Kugel einen solchen von 15 mm, die obere einen solchen von 18 mm; die obere Mündung, durch welche das Rohr *a* hindurchgeht, ist 13 mm weit. Aus *b* tritt das Gas in die Flüssigkeit durch einige kleine Löcher und schließlich aus der Flasche durch ein unten verengertes, oben zylindrisch erweitertes Rohr *c* aus; der untere engere Teil ist ebenfalls mit Kautschukringen, der weitere obere Teil mit Glaswolle gefüllt. Bei der Verwendung zur Absorption von Säuredämpfen wird das Ausgangsrohr mit durch Methylorange gefärbtem Wasser benetzt erhalten und dient dadurch als Index für die vollständige Absorption in der Flasche selbst.

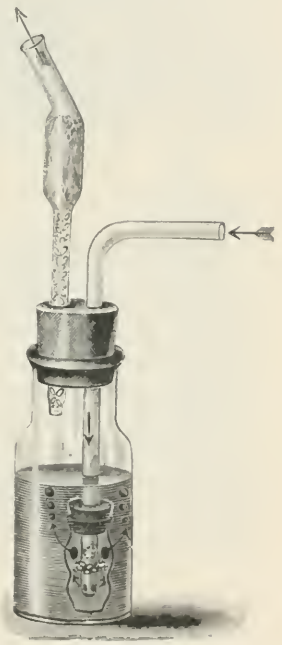


Fig. 133.

Lunge hat (Zeitschr. für angew. Chem. **3**, 567; 1890) die Anregung gemacht, den Gehalt der Röstgase an Säuren durch ihr spezifisches Gewicht zu ermitteln, was man sogar zu einer kontinuierlichen graphischen Kontrolle des Röstprozesses ausbilden könnte. Unterschiede von 1 Vol.-Proz. SO_2 würden sich in der zweiten, solche von 0,1 Proz. SO_2 in der dritten Dezimale der Gasdichte zeigen. Man könnte dies vielleicht durch eine Umbildung der bekannten Luxschen Gaswage (S. 235 und 273) erreichen, die freilich in ihrer jetzigen Gestalt nicht für die Behandlung von sauren Gasen geeignet ist, oder mit Hilfe des Verfahrens von Friedrich C. G. Müller zur Bestimmung von Gasdichten (ebenda **3**, 513; 1890). Auch der bekannte „Ados"-Apparat zur Untersuchung von Rauchgasen (S. 274), sowie der „Autolysator" (S. 277) könnten hier verwendet werden. Dieser Vorschlag scheint aber bis jetzt nirgends zur Durchführung gelangt zu sein.

c) Bestimmung des Schwefeldioxyds und Schwefeltrioxyds nebeneinander.

Bodenstein und Pohl (Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 378; 1905) leiten die durch Platin katalysierten Röstgase in eine gemessene Menge Jodlösung, titrieren den unverbrauchten Anteil des Jods mit

Thiosulfat zurück und erhalten auf diese Weise die Menge des nicht umgesetzten Schwefeldioxyds. Durch Titration der entfärbten Probe mit Barytlösung wird der Säuregehalt ermittelt, der sich zusammensetzt aus dem bei der Katalyse gebildeten Schwefeltrioxyd und den nach: $SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4$ gebildeten Säuren.

In ähnlicher Weise verfahren Kastle und Me Hargue (Amer. Chem. Journ. **38**, 465; 1907; Chem. New. **96**, 237; 1907), nur ermitteln sie in einfacherer Weise die Gesamtacidität durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und Phenolphtalein.

Werden a ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und b ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge (Barytlösung) verbraucht, so ergibt sich der Gehalt an noch vorhandenem Schwefeldioxyd x in g aus: $x = 0{,}003204 \times a$ und an gebildetem Schwefeltrioxyd y in g aus: $y = 0{,}004004 \times (b - 2\,a)$. Die Ausbeute an SO_3 in Prozenten ergibt sich aus:

$$\frac{(b - 2\,a) \times 100}{b - a}$$

Zur Bestimmung des Schwefelsäureanhydridverlustes in den Abgasen einer Kontaktschwefelsäurefabrik saugt Ljungh (Chem.-Ztg. **33**, 143; 1909) mittels eines Aspirators einen langsamen Gasstrom durch eine gemessene Menge $^1/_2$ N.-Natronlauge, titriert die unverbrauchte Lauge mit Säure und Methylorange zurück. Nach Zusatz von zwei Tropfen Säure wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in mit Stärke versetzte $^1/_{100}$ N.-Jodlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung einfließen gelassen. Der Verlust F, ausgedrückt in Prozenten von dem Quantum Schwefelsäureanhydrid, das aus dem verbrannten Schwefel theoretisch erhalten werden kann, ergibt sich aus:

$$F = \frac{(100 - k)\left(\frac{100}{p} - 0{,}015\,u\right)s}{3{,}6\,v}\ \text{Proz., wobei}$$

k die in Kühlern, Filtern usw. kondensierte schweflige Säure in % der gesamtschwefligen Säure,
p Volumprozent Schwefeldioxyd im reinen und trockenen Röstgase,
u das in Prozenten ausgedrückte in Schwefelsäureanhydrid umgewandelte Schwefeldioxyd,
v das aus den Abgasen abgesaugte, auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolumen in Litern,
s Gramm Schwefelsäureanhydrid in diesem Volumen bedeuten.

(Diese von Ljungh beschriebene Methode, das Verhältnis $SO_2 : SO_3$ in der eben beschriebenen Weise zu bestimmen, führt zu ganz falschen Werten, da bei der Absorption von Schwefeldioxyd in Natronlauge bei Gegenwart von Sauerstoff eine beträchtliche Bildung von Sulfat erfolgt, wodurch ein höherer Umsetzungsgrad des Schwefeldioxyds in Schwefeltrioxyd vorgetäuscht wird. Die Jodmethode ist von diesem Fehler frei.)

Henz (Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 2002; 1905) empfiehlt zur Bestimmung der Säure in Abgasen ein pfeifenähnliches Gefäß (Fig. 134), das zur Hälfte mit Glasperlen gefüllt ist. Man beschickt mit 25 ccm Normallauge und saugt ein gemessenes Gasvolumen (durch Auslaufen von Wasser aus einem großen Steintopf bestimmt) hindurch, gießt ohne auszuwaschen in ein Becherglas aus, titriert mit Säure zurück, bis der Indikator umschlägt, gießt die Titrierflüssigkeit in die Pfeife zurück, bläst wieder ins Becherglas aus und titriert fertig.

Nach Rabe (s. Lunge, Handbuch der Sodafabrikat., 3. Aufl., I, 990; 1903) läßt sich durch folgende Formeln aus der Analyse der Röstgase und Endgase einer Schwefelsäureanhydridfabrik der Umsetzungsgrad in Prozenten ermitteln. Werden 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung vorgeschaltet und bis zur Entfärbung vor dem Umsatz a ccm, nach dem Umsatz b ccm Gas durchgesaugt, so ergibt sich der Umsetzungsgrad aus

$$x = \frac{(b - a)\,100}{b - 6}$$

Wird der Gehalt der Röstgase in Prozenten Schwefeldioxyd angegeben, und zwar a Proz. SO_2 vor der Umsetzung, b Proz. nach vollzogener Kontaktreaktion, so ist

$$x = \frac{20{,}000\,(a - b)}{a\,(200 - 3\,b)}$$

Daraus ergibt sich durch einfache Umformung, wie groß bei bestimmtem Umsetzungsgrad der Gehalt der Röstgase an Schwefeldioxyd abnimmt nach

$$b = \frac{200\,.\,a\,(100 - x)}{20{,}000 - 3\,a\,x}$$

Fig. 134.

III. Endprodukte.

Als solche können in diesem Abschnitt betrachtet werden: erstens Lösungen von schwefliger Säure in Wasser, die wohl selten in den Handel kommen, aber doch als Zwischenprodukt in manchen Fabrikationen erzeugt werden, z. B. bei der Darstellung von flüssigem Schwefeldioxyd nach Schröder und Hänisch; zweitens flüssiges, wasserfreies Schwefeldioxyd; drittens die „Sulfitlauge" der Zellulosefabriken, d. h. eine Lösung von Calcium- oder Magnesiumsulfit in wässeriger schwefliger Säure, mit mehr oder weniger Schwefelsäure.

Lösungen von schwefliger Säure. Die Bestimmung der freien (oder als Bisulfit vorhandenen) schwefligen Säure kann auf acidimetrischem Wege durch Titrieren mit Normallauge erfolgen, wobei man berücksichtigen muß, daß von den gewöhnlichen Indikatoren

Lackmus gar nicht verwendbar ist, daß Phenolphtalein den Umschlag in rot bei Bildung des normalen Salzes Na_2SO_3 und Methylorange den Umschlag in gelb bei Bildung des sauren Salzes $NaHSO_3$ zeigt (vgl. S. 84). Bei Abwesenheit anderer Säuren (z. B. der durch Chlorbaryum in salzsaurer Lösung nachzuweisenden Schwefelsäure) wird also jedes ccm $^1/_1$ N.-Lauge in Lösungen von schwefliger Säure 0,032035 g SO_2 mit Phenolphtalein oder 0,06407 g SO_2 mit Methylorange anzeigen. Ist freie Schwefelsäure oder eine andere starke Mineralsäure vorhanden, so kann man die schweflige Säure neben dieser bestimmen, indem man eine Probe mit Methylorange, die andere mit Phenolphtalein titriert. Bei Anwendung des ersterwähnten Indikators wird man weniger Lauge als bei der des letzteren brauchen, wie aus dem oben erwähnten Verhalten beider Indikatoren gegen schweflige Säure hervorgeht. Der Unterschied der bei beiden Titrationen verbrauchten ccm Lauge, multipliziert mit 0,06407, gibt die Menge der freien SO_2 in Gramm an; der Rest von Lauge entspricht der freien starken Mineralsäure.

Eine andere Prüfung auf freie schweflige Säure neben anderen freien, aber nicht reduzierenden Säuren geschieht durch Einlaufenlassen in Jodlösung, wobei die S. 141 angegebenen Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden müssen. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zeigt 0,0032035 g SO_2 an. Hierbei muß man nie übersehen, daß man zur Verdünnung immer luftfreies Wasser anwenden muß.

Reine Lösungen von schwefliger Säure in Wasser können auch durch das spezifische Gewicht untersucht werden, worüber Näheres in Lunges Sodaindustrie, 3. Aufl., I, 126. Wir geben hier nur die Tabelle von Giles und Shearer (Journ. Soc. Chem. Ind. **4**, 593; 1885).

Spez. Gew.			Proz. SO_2	Spez. Gew.			Proz. SO_2
1·0051	bei	15.5°	0·99	1·0399	bei	15.5°	8·08
1·0102	-	-	2·05	1·0438	-	-	8·68
1·0148	-	-	2·87	1·0492	-	-	9·80
1·0204	-	-	4·04	1·0541	-	-	10·75
1·0252	-	-	4·99	1·0597	-	12.5°	11·65
1·0297	-	-	5·89	1·0668	-	11°	13·09
1·0353	-	-	7·01				

Genau in derselben Weise wie Lösungen von schwefliger Säure kann man flüssiges Schwefeldioxyd[1]) prüfen, das nach Nr. 62 der Papierzeitung von 1892 manchmal 20 Proz. Schwefelsäure enthalten soll. Genaueres über Eigenschaften und Analyse von flüssigem Schwefeldioxyd vgl. den Abschnitt: Verflüssigte und komprimierte Gase.

[1]) s. Lange (Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 275. 303, 595; 1899 und **16**, 511; 1903), ferner Harpf, Flüssiges Schwefeldioxyd, Eigenschaften und Verwendung desselben; 1900, Lunge, Handb. der Schwefelsäurefabrikation, 3. Aufl. 1903, Teichmann, Komprimierte und verflüssigte Gase; 1908.

In Sulfiten (festen oder in Lösung) kann man die als Na_2SO_3 vorhandene neben der Bisulfitsäure (halbfreien Säure) in folgender Weise bestimmen: das gesamte SO_2 durch Titrieren mit Jod, das als Bisulfit vorhandene durch Titrieren einer anderen Probe mit Natronlauge und Phenolphtalein ($Na\,HSO_3 + Na\,OH = Na_2\,SO_3$). 1 ccm N.-Natron zeigt dann 0,032035 g SO_2 als „Bisulfitsäure" (halbfreie schweflige Säure).

Wenn in einer Lösung noch mehr SO_2 als im Bisulfit vorkommt, so titriert man zuerst mit N.-Natron und Methylorange, bis das Rot eben verschwindet, setzt Phenolphtalein zu und titriert weiter mit N.-Natron, bis Rötung eintritt. Die mit Methylorange gebrauchte Menge x zeigt pro ccm der Lauge 0,06407 g SO_2 im freien Zustande; die beim Weitertitrieren mit Phenolphtalein neu gebrauchten ccm y zeigen pro ccm 0,06407 g SO_2 im gebundenen Zustande als $Na\,HSO_3$, also halb so viel = 0,032035 g „halbfreie" schweflige Säure.

Die Titration von Sulfiten kann auch mit Permanganatlösung durchgeführt werden. Nach Milbauer (Zeitschr. f. anal. Chem. 48, 17; 1909) sind hierbei nur dann brauchbare Resultate zu erhalten, wenn man die Permanganatlösung (1 ccm = 1 mg SO_2) in zehnfachem Überschuß verwendet, mit mehr als 20 Volum-Proz. konz. Schwefelsäure ansäuert, eine Sulfitlösung, welche in 1 ccm höchstens 1 mg SO_2 enthält, zufügt und den Überschuß des Permanganats mit Oxalsäure, Ferrosulfat oder Wasserstoffsuperoxyd zurücktitriert. Jodkalium und Thiosulfat sind hierzu ungeeignet. Brom und Jod, in Spuren zugefügt, beschleunigen den Oxydationsprozeß.

Laugen für die Fabrikation von Sulfitzellulose.

In diesen wird bestimmt:

1. Gesamtgehalt an schwefliger Säure. Man läßt die Sulfitlösung, die gewöhnlich etwa 50 g SO_2 pro Liter enthält, und die man zweckmäßig vorher auf die Hälfte verdünnt, aus einer Bürette in 25 ccm angesäuerte $^1/_{10}$ N.-Jodlösung fließen, bis Entfärbung eintritt (vgl. S. 141). Die angewendete Jodlösung oxydiert 0,08009 g SO_2, folglich ist so viel SO_2 in der verbrauchten Menge von Sulfitlauge im freien und gebundenen Zustande zusammen enthalten.

2. Gehalt an halbfreier und freier schwefliger Säure, d. h. dem SO_2, das über die zur Bildung von $CaSO_3$ hinaus erforderliche Menge vorhanden ist, und welches im halbfreien Zustande als Bisulfit oder noch darüber hinaus als in der Lauge aufgelöstes freies Schwefeldioxyd anzunehmen ist. Man ermittelt diesen Betrag durch Titration mit Normalnatron unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. Jedes ccm N.-Natron zeigt 0,032035 g SO_2 im halbfreien oder freien Zustande an.

Salpetersäurefabrikation.

Von den Ausgangsmaterialien derselben wird die Schwefelsäure in einem besonderen Abschnitte beschrieben. Allerdings werden hier auch vielfach Abfallsäuren von der Fabrikation von Nitrobenzol, Nitroglycerin, Nitrocellulose usw. angewendet, deren Prüfung ebenfalls bei dem Abschnitte Schwefelsäure zu suchen ist. Wir behandeln also hier nur den Chilisalpeter.

Chilisalpeter.

Der Chilisalpeter soll mindestens 95 Proz., bessere Sorten 96 bis 98 Proz. Natriumnitrat enthalten. Daneben kommen vor: Kaliumnitrat (nach Lunge, Chem. Ind. **9**, 269; 1886; ferner Hagen, Chem.-Ztg. **15**, 1528; 1891; vgl auch Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 495 und 698; 1893) zuweilen bis 9 Proz., Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumjodat, Natriumperchlorat, Unlösliches; ausnahmsweise Soda, Bittersalz, Salze schwerer Metalle.

Von diesen Substanzen wird man qualitativ meist nur auf folgende fahnden:

Kali ist nachzuweisen durch Platinchlorid.

Jodsaures Salz. Nach Beckurts (Pharm. Zentr. **1886**, 233) säuert man die Lösung mit Salpetersäure an und versetzt mit Jodkaliumstärkelösung, was noch $^1/_{100}$ mg Jodsäure in 1 g Salpeter nachweisen soll. Oder man reduziert die Jodsäure mit Zink, macht das Jod durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure frei, verdünnt und schüttelt mit Schwefelkohlenstoff aus, der das Jod mit rosenroter Farbe aufnimmt.

Brom würde bei der gleichen Farbe den Schwefelkohlenstoff gelb bis rotgelb färben.

Perchlorat (auf das man zuerst durch Beckurts, Fischers Jahresb. **1886**, 305, und dann später sehr häufig aufmerksam gemacht worden ist) findet man nach van Breukeleeven (Chem. Zentralbl. **1898**, I, 960) am leichtesten auf mikrochemischem Wege durch Zusatz von ein wenig Rubidiumchlorid zu einigen Tropfen einer konzentrierten, filtrierten Lösung, die sich auf einem Objektträger befinden. Man färbt die Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat weinrot und verdunstet, bis einzelne Kryställchen entstehen, worauf man unter dem Mikroskop beobachtet, ob neben den farblosen Salpeterkryställchen auch rotviolette Krystalle des Rubidiumperchlorats auftreten. H. Fresenius und Bayerlein (Zeitschr. f. anal. Chem. **37**, 501; 1898) empfehlen dieselbe Methode.

Technische Salpeterprobe.

Im Großhandel mit Chilisalpeter hat sich eine indirekte Methode ausgebildet, nach der bis auf die neueste Zeit der gesamte in Hamburg

und England zum Verkauf kommende Salpeter untersucht wurde und großenteils noch wird. Hierbei bestimmt man nur, wie unten angegeben, den Gehalt an Feuchtigkeit, Chlornatrium, Natriumsulfat und in Wasser Unlöslichem, was man zusammen als „Refraktion" bezeichnet, und nimmt an, daß der Rest wirkliches Natriumnitrat sei. Alberti und Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 103; 1892) äußern sich über die Analyse des Chilisalpeters in folgenden durchaus richtigen Sätzen:

1. Die zur Untersuchung von Chilisalpeter noch vielfach angewendete indirekte Differenzmethode (Bestimmung der Refraktionsgrade) muß vollständig aufgegeben werden. Sie liefert äußerst ungenaue Resultate, und vom Standpunkte des Chemikers aus ist ihre Anwendung nicht länger zu rechtfertigen.

2. Die direkten Bestimmungsmethoden des Stickstoffes im Chilisalpeter mit dem Lungeschen Nitrometer, nach der von Wagner verbesserten Schlösing-Grandeauschen Methode und nach der Ulschschen Vorschrift geben genaue Resultate, und es ist die Einführung einer dieser Methoden anzustreben.

3. Bei denjenigen Chilisalpetern, welche für landwirtschaftliche Zwecke verwandt werden, ist im Attest nur der Gehalt an Stickstoff anzugeben, jedenfalls die unrichtige Umrechnung auf salpetersaures Natron nur in Ausnahmefällen unter Vorbehalt zu gestatten.

4. Für die Untersuchung von Chilisalpetern, welche in der Technik Verwendung finden, ist neben der direkten Bestimmung des Gehalts an Stickstoff die Bestimmung der verunreinigenden Bestandteile erforderlich, und wird eine genaue Analyse unter Berücksichtigung der vorhandenen Kaliverbindungen notwendig sein.

Auch Fresenius (Bericht des V. internat. Kongresses f. angew. Chem. in Berlin, **1903**), sowie Beck (Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 669; 1906) schließen sich diesen Folgerungen an. Nach Beck kann die „Refraktionsmethode" bis zu 1,5 % zu hohe Werte für Natriumnitrat ergeben.

Beispielsweise wird bei der Refraktionsmethode ein Gehalt an Kaliumnitrat ganz übersehen, der (vgl. a. v. S.) selbst im raffinierten Salpeter mehrere Prozente betragen kann. Nur spielt aber für die Zwecke, für welche der Natronsalpeter Verwendung findet (Herstellung von Salpetersäure, von Sprengstoffen usw.), sein höherer Stickstoffgehalt gegenüber dem der Kaliverbindung die Hauptrolle, und es kann dem Fabrikanten durchaus nicht gleichgültig sein, ob er beispielsweise an Stelle von 9 Proz. Natriumnitrat 9 Proz. Kaliumnitrat erhält, oder ob eine Ware, die nach den auf die „Refraktion" gegründeten Angaben des Handelschemikers 96—97 Proz. salpetersaures Natron enthält, mit dem Nitrometer untersucht nur einen Gehalt von 94—95 Proz. anzeigt. Ebenso wird bei der „Refraktionsmethode" auch das Perchlorat als Nitrat verrechnet.

Vollständige Analyse mit Ausnahme der Nitrat- und Perchloratbestimmung.

a) **Feuchtigkeit.** Von einer gut durchgemischten, fein zerriebenen größeren Probe werden 0,8000 g in einem Platintiegel abgewogen und über einer ganz kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, so daß der Salpeter eben schmilzt. Bei genügender Übung trifft man diesen Punkt sehr genau, ohne daß man nötig hat, die Temperatur dabei zu beobachten. Man läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Das Erhitzen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, um sich von der Gewichtskonstanz zu überzeugen.

Oder man trocknet 10 g Chilisalpeter bei ca. 130° im Luftbade bis zum konstanten Gewichte.

b) **In Wasser Unlösliches.** 50 g Chilisalpeter werden im Becherglase auf einer mindestens 0,05 g noch scharf anzeigenden Wage abgewogen. Man löst in Wasser und filtriert durch ein Filter, welches durch ein genau gleich schweres zweites Filter (S. 32) tariert wurde. Der ausgewaschene Rückstand wird gleichzeitig mit dem Tarafilter getrocknet.

Läßt das äußere Aussehen des Filterrückstandes erheblichere Mengen organischer Substanz erkennen, so verbrennt man Filter samt Unlöslichem, um annähernd den Gehalt an ersterer zu erfahren. Das vorherige Trocknen des Rückstandes nimmt man alsdann besser bei einer höheren Temperatur, z. B. ca. 120—130° vor, weil sonst an und für sich stets eine geringe Differenz zwischen der Wägung des bei 100° getrockneten und des geglühten — auch ganz von organischen Substanzen freien — Rückstandes sich ergeben wird.

c) **Bestimmung des Chlors, der Schwefelsäure, des Kalkes, der Magnesia und des Natrons.** Man löst 5 g auf einem über einer 500-ccm-Flasche stehenden Filter durch Aufgießen von siedendem Wasser; nach dem Auswaschen bleibt etwa vorhandener Sand auf dem Filter zurück und wird nach dem Verbrennen des Filters gewogen. Das Filtrat wird nach dem Erkalten auf 500 ccm gebracht; von diesen werden 50 ccm verwendet, um durch Titrieren oder Ausfällen mit Silberlösung nach S. 149 f. den Chlorgehalt zu ermitteln, nach welchem man das Chlornatrium berechnet. Weitere 50 ccm werden siedend heiß mit Chlorbaryum versetzt, der dabei sich abscheidende schwefelsaure Baryt gesammelt, gewogen und als schwefelsaurer Kalk berechnet. Zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia werden 20 g Salpeter in 1000 ccm siedenden Wassers gelöst, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak in 500 ccm dieser Lösung bestimmt. Das Natron ergibt sich nach Bestimmung aller übrigen Bestandteile entweder gleich durch Rechnung oder auf die Weise, daß man 100 ccm der Lösung von 20 g Salpeter in 1000 ccm Wasser mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eindampft, den Rückstand glüht,

bis das Gewicht des geglühten Rückstandes konstant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natron wird nach Abzug des schwefelsauren Calciums und Magnesiums die Menge des Natrons berechnet. Falls Kali vorhanden, wird natürlich auch dieses abgerechnet.

d) Bestimmung des Kalis. Diese geschah früher durch Umwandlung in Sulfat und „indirekte Analyse", was aber gerade bei so kleinen Mengen des einen der Bestandteile ganz unsichere Resultate ergibt.

Weitaus genauer ist die Bestimmung des Kalis durch mehrmaliges Eindampfen des Salpeters mit konzentrierter Salzsäure und Fällung mit Platinchlorid, wie im Abschnitt „Kalisalze" beschrieben.

Caspari (Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 68; 1893) hat eine Methode zur Bestimmung des Kalis als Kaliumperchlorat empfohlen (s. unter „Kalisalze").

Man verrechnet das Kali als Kaliumnitrat, worin 100 T. äquivalent mit 84,078 T. $NaNO_3$ sind.

Die Nitratbestimmung.

Es kann nicht Zweck dieses Werkes sein, alle (sehr ungleichwertigen) Methoden, welche für die Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter vorgeschlagen wurden, hier zu beschreiben oder auch nur vollzählig zu zitieren. Die nachfolgende Aufstellung (zum Teil nach Beckmann, mit Zusätzen aus neuester Zeit) soll also nur einen Überblick gewähren, ohne auf Vollständigkeit irgendwie Anspruch zu erheben.

I. Reduktionsmethoden zu Stickoxydes.

A. Messen des Stickoxydes.

1. Nitrometrische Methode von Lunge (Literatur S. 156); siehe S. 383.
2. Methode Schlösing-Grandeau (Agrikulturchem. Analyse S. 31), verbessert von P. Wagner (Chem.-Ztg. **7**, 1710; 1883 und **8**, 475; 1884; siehe S. 385).

B. Titrimetische Bestimmung des zu Salpetersäure mit H_2O_2 oxydierten Stickoxydes.

Methode von Wilfarth (Zeitschr. f. anal. Chem. **27**, 411; 1888).

C. Reduktion durch Eisenoxydulsalz und Rücktitrieren mit Permanganat.

Methode von Pelouze und Fresenius (s. hierzu Débourdeaux, Bull. soc. chim. (3) **31**, 1; 1904).

II. Alkalische Reduktionsmethoden zu Ammoniak.

Es gibt viele Formen dieser Methode; wir erwähnen nur:

1. Methode von Stutzer (Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 695; 1890).

Reduktion durch Natronlauge und Aluminiumdraht. Nur das nach dem alten Verfahren dargestellte, heute gar nicht mehr im Handel vorkommende Aluminium soll hierzu brauchbar sein.

2. Methode von Sievert [1]) (Reduktion mit staubfeinem Zink- und Eisenpulver in alkoholischer Kalilösung).
3. Methode von Devarda (Chem.-Ztg. **16**, 1952; 1892, Beschreibung s. S. 382).

III. Saure Reduktionsmethoden zu Ammoniak.

1. Methode von Ulsch (Chem. Zentralbl. **1890**, II, 926; Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 241; 1891). (Reduktion durch Ferrum hydrog. reductum und verdünnte Schwefelsäure unter Abdestillieren des Ammoniaks aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit. Beschreibung der Methode S. 379.)
2. Methode von Schmitt (Reduktion durch Eisessig und ein Gemisch von Zink- und Eisenstaub; Chem.-Ztg. **14**, 1410; 1890; Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 240; 1891).
3. Die Hildesheimer Modifikation [2]) der Methode von Jodlbauer (Reduktion durch Phenolsulfonsäure, Zinkstaub und Quecksilber).
4. Försters Methode (Reduktion durch Sulfosalicylsäure, Natriumthiosulfat und Quecksilber; Chem.-Ztg. **13**, 229; 1889 und **14**, 1674; 1890.)
5. Ulschs elektrolytische Methode (Zeitschr. f. Elektrochem. **3**, 546; 1897).
6. Inghams elektrolytische Methode (Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1241; 1904).

IV. Reduktion zu salpetriger Säure.

Gantter bewirkt dies durch phosphorige Säure und bestimmt den beim Erhitzen des Ammoniumnitrits entstehenden Stickstoff (Zeitschr. f. anal. Chem. **34**, 25; 1895).

V. Bestimmung der Salpetersäure durch Ermittelung des Wasserstoffdefizits.

Methode von Ulsch. (Man läßt eine bestimmte Menge Schwefelsäure einmal auf stark verkupfertes Eisen allein, das andere Mal auf dieses und die Nitratlösung einwirken und mißt in beiden Fällen den entwickelten Wasserstoff im Nitrometer; Zeitschr. f. anal. Chem. **30**, 175; 1891).

VI. Zersetzung mit Salzsäure.

1. Methode von Förster. (3 maliges Abdampfen von 2—3 g bei 150° getrocknetem Salpeter mit 25 ccm 19 proz. Salzsäure im geräumigen Por-

[1]) Die Art der Ausführung der Sievert schen Methode an der Versuchsstation Münster ist von Fricke (Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 240; 1891) beschrieben worden.

[2]) Von Sullwald in Chem.-Ztg. **14**, 1674; 1890 beschrieben.

zellantiegel auf dem Wasserbade und Wägung des bei 150° getrockneten Chlorides. Stickstoff = hierbei sich ergebendem Gewichtsverlust des trockenen Salpeters × 0.5277; Chem.-Ztg. **14**, 509; 1890.)

2. Methode von Gowan. (Zersetzen mit Salzsäure und Auffangen des entstehenden NOCl und Cl in Jodkalium (Chem. News **63**, 245; 1891; Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 557; 1891)

$$HNO_3 + 3\,HCl = Cl_2 + NOCl + H_2O \;.\; 1\,HNO_3 = 3\,Cl.)$$

3. Methode von Bohlig. (Zersetzen mit Schwefelsäure und Salzsäure. Absorption des frei werdenden Chlors durch Ferrocyankalium und Rücktitrieren mit Permanganat; Zeitschr. f. anal. Chem. **39**, 498; 1900.)

VII. Glühmethoden.

1. Chromat-Methode } siehe S. 390.
2. Quarz-Methode }
3. Methode von Bensemann (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 816, 939, 1225, 1972; 1905 und **19**, 471; 1906).

(Überführen von Nitrat in Carbonat durch Eindampfen und Glühen mit Oxalsäure und Titration des Carbonats mit Säure und Methylorange).

VIII. Verbrennungsmethoden mit Natronkalk und sonstigen Zusätzen (analog der Will-Varrentrappschen Methode).

1. Methode von Arnold (Glühen mit Natronkalk, Natriumthiosulfat und Natriumformiat; Chem.-Ztg. **9**, 715; 1885).
2. Methode von Houzeau (Glühen mit Natronkalk, Natriumthiosulfat und Natriumacetat; ebenda **9**, 998; 1885).
3. Methode von Boyer (Glühen mit Natronkalk, Calciumoxalat und Schwefel; Compt. rend. **113**, 503; 1891).

IX. Nitrommethode von Busch.

(Ber. **38**, 856, 861; 1905; Gutbier, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 494; 1905, s. S. 390.)

Die außerordentliche Wichtigkeit einer genauen Gehaltsermittelung des Chilisalpeters für Industrie und Agrikulturchemie veranlaßte uns zu dieser wenigstens summarischen Aufzählung der bekannteren Methoden für diesen Zweck. Nähere Besprechung finden im folgenden der Reihe nach die Methode von Ulsch, die Methode von Dewarda, die nitrometrische Methode von Lunge, das Verfahren von Schlösing-Grandeau, die Chromat-, die Quarz-Glüh-Methode und die Nitrommethode von Busch.

Nähere Beschreibung der Hauptmethoden.

a) **Methode von Ulsch** (nach der in der landwirtschaftlichen Versuchsstation Wiesbaden durchgeführten Abänderung, s. Beck, Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 671; 1906).

33 g Chilisalpeter werden genau abgewogen und zu 1 Liter (bei 15° C.) gelöst. Von dieser Lösung bringt man 10 ccm in einen 500 ccm fassenden Rundkolben mit langem, sich gegen das Ende erweiternden Halse, in dem sich bereits 5 g Eisen in Form von Ferrum hydrogenio reductum puriss. (pro analysi Merck) befinden. (Dasselbe soll frei von Oxydul, also nicht von schwarzer Farbe sein, soll ein hellgraues Aussehen zeigen und darf mit verdünnter Schwefelsäure keinen Schwefelwasserstoff entwickeln.) Man setzt noch 10 ccm Wasser und 10 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,35, 1 Vol. konz. H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O) zu und erwärmt den Inhalt des senkrecht eingespannten Kolbens über einem Drahtnetz mit kleiner Flamme, so daß eine lebhafte, aber nicht stürmische Wasserstoffentwicklung stattfindet. Um Verluste beim Sieden zu verhindern, setzt man ein birnförmiges, zum Teil mit Wasser gefülltes Glasgefäß (aus einer 50 ccm-Pipette durch Abschmelzen gefertigt) als Kühler in den Hals des Kolbens und vermeidet durch Einhängen eines Platindrahtes einen dichten Verschluß zwischen Kolben und Kühler.

Fig. 135.

Ist nach ca. 10 Minuten die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak beendet, so spritzt man Kühler und Platindraht in den Rundkolben ab und setzt 200 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,35) hinzu. Sofort verbindet man den Kolben mit einem zum Abdestillieren des Ammoniaks bestimmten Apparat, bestehend aus einem Liebigschen Kühler und tubulierter Vorlage, an welche noch eine Péligotsche Röhre angefügt ist.

Vorteilhaft ist die Anwendung der nach Pannertz (Fig. 135; Zeitschr. f. anal. Chem. **39**, 318; 1900) gefertigten Péligotröhre, welche ein Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit in den Destillationskolben unmöglich macht.

Zur Verbindung von Kolben und Kühler dient ein knieförmiges Glasrohr mit angeblasener Kugel [1]). Das Erhitzen des schräg gestellten Kolbens erfolgt auf einem Drahtnetz über einer kräftigen Flamme, und nach 25—30 Minuten ist alles Ammoniak ausgetrieben. Zur Absorption desselben werden 15 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure vorgelegt, von denen ca. 4 ccm mit Wasser verdünnt in die modifizierte Péligotröhre eingebracht werden. Der Rest kommt in die Vorlage. Das Zurücktitrieren erfolgt mit $\frac{1}{2}$ N.-Natronlauge und Methylorange als Indikator. Man spült den Inhalt von Vorlage und Péligotrohr aus, verdünnt auf 1000 ccm und titriert mit Hilfe von Büretten aus, welche, in $^1/_{20}$ ccm eingeteilt, das Abschätzen auf $^1/_{100}$ ccm gestatten. Durch einen blinden Versuch

[1]) Auf eine Fehlerquelle, die durch Abgeben von Alkali aus dem Glase an das Destillat entstehen kann, macht Jalowetz (Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 649; 1906) aufmerksam. Aus diesem Grunde bevorzugen manche Chemiker ein Kühlrohr aus Jenenser Glas.

muß man sich von der Reinheit der angewendeten Reagenzien überzeugen; ebenso ratsam ist es, jede Chilisalpeterprobe auf einen etwaigen Gehalt an Ammoniak zu prüfen. 1 ccm $^1/_2$ N.-Schwefelsäure entspricht 0,042505 g $NaNO_3$.

Werden bei Anwendung von 10 ccm der Lösung von 33 g Chilisalpeter zu 1 Liter a ccm $^1/_2$ N.-Schwefelsäure verbraucht, so ergibt sich der Prozentgehalt an

Stickstoff	zu 2.1227 × a
Salpetersäureanhydrid, N_2O_5	- 8.1832 × a
Natriumnitrat, $NaNO_3$	- 12.8801 × a
Kaliumnitrat, KNO_3	- 15.3195 × a

Bezüglich der von Böckmann vorgeschlagenen Modifikation der Ulschschen Methode sei auf die 5. Aufl. dieses Werkes, S. 311, verwiesen, ebenso auf die Untersuchung von Alberti und Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 398; 1891).

Eine Schattenseite dieser sonst sehr guten Methode ist es, daß das käufliche Ferrum hydrog. reductum nicht immer den nötigen Grad der Reinheit besitzt, wodurch nach Brandt (Chem.-Ztg. **22**, 22; 1898) Fehler bis zu 0,8 % entstehen können.

Vogtherr (Chem.-Ztg. **27**, 988; 1903) empfiehlt für die Ausführung der Methode von Ulsch den im folgenden beschriebenen Apparat, der in erster Linie für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl bestimmt war (wobei man die Digestion mit Schwefelsäure ohne Anwendung eines Abzuges und in demselben Apparate die Destillation des Ammoniaks vornimmt) und auch für die Bestimmung von Ammoniak in Ammoniumsulfat und analoge Fälle dienen kann. Fig. 136 zeigt diesen Apparat. Ein Jenenser Kjeldahl-Kolben von 500 ccm Inhalt ist oben mit einer luftdicht eingeschliffenen Glasglocke versehen, die in eine seitlich abfallende und dann senkrecht nach abwärts gebogene Glasröhre ausläuft. Die letztere ist durch einen Kork- oder Gummistopfen mit einer Glasbirne verbunden, deren unteres, offenes Ende in einen Kolben mündet, der die Absorptionsflüssigkeit enthält. Der lange Hals und die Glasglocke verhüten ein Überspritzen aus dem Entwicklungskolben, die Birne verhindert das Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit, und Kork oder Kautschuk sind auf ein Minimum reduziert.

Kleiber (Chem.-Ztg. **33**, 479; 1909) schlägt vor, die Reduktion des Nitratstickstoffs zu Ammoniak mit Zinnchlorür, Eisenfeile und Salzsäure zu bewirken. Zu diesem Zwecke werden 10 g Substanz in Wasser zu 150 ccm gelöst. Von der Lösung gibt man 7,5 ccm = 0,5 g in einen Destillierkolben von 700—1000 ccm Inhalt, versetzt mit 5 g käufl. Zinnchlorür, 15 ccm konz. Salzsäure und etwa 4—5 g Eisenfeile, erwärmt 10—15 Minuten auf dem Wasserbade oder Drahtnetz mit kleiner Flamme, gibt dann 90—100 ccm Wasser, event. noch ein erbsengroßes Stück Paraffin und 40 ccm konz. Natronlauge hinzu und destilliert gleich vom Anfang mit starker Flamme ab, so daß die Destillation nicht mehr als $^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt. In die Vorlage kommen 20 ccm

½ N.-Schwefelsäure. Für das im Destillationskolben zurückbleibende Ammoniak sind 0,1 ccm ½ N.-Schwefelsäure hinzu zu addieren.

b) **Methode von Devarda** (Chem.-Ztg **16**, 1952; 1892 und Zeitschr. f. anal. Chem. **33**, 113; 1894).

Diese vorzügliche und vielfach angewendete Methode beruht auf der Überführung von Salpetersäure in Ammoniak in alkalischer Lösung durch die Devardasche Legierung (45 Teile Aluminium, 50 Teile

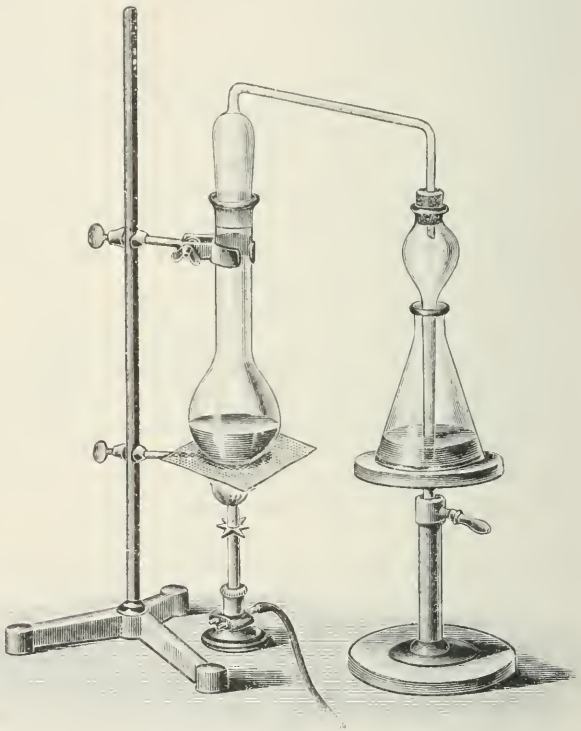


Fig. 136.

Kupfer, 5 Teile Zink, zu beziehen von der Aluminium-Industrie-A.-G. in Neuhausen). Die Legierung ist spröde wie Glas und kann leicht gepulvert werden.

Zur Ausführung einer Bestimmung werden 10 g des zu untersuchenden Salpeters zu 1000 ccm gelöst und 50 ccm dieser Lösung = 0,5 g Salpeter in einem 600—800 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 60 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 50 ccm Kalilauge (spez. Gew. 1,3) versetzt. Hierauf fügt man 2—2½ g der gepulverten Devardaschen Legierung zu und verbindet den Kolben sofort mit dem Destillierapparat.

Man leitet nun die sonst nur langsam eintretende Reaktion durch gelindes Erwärmen ein und überläßt das Ganze sich selbst. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion beendet, was man an der Abnahme der Wasserstoffentwicklung erkennt. Man erwärmt neuerdings, beginnt anfänglich langsam mit dem Destillieren, kocht dann lebhaft, so daß die Destillation in $^1/_4$ Stunde beendet ist, wobei ca. die Hälfte der im Reduktionskolben vorhandenen Flüssigkeit in die nach Pannertz abgeänderte Péligotsche Vorlage (Fig. 135, S. 380) überdestilliert wird. Das in $^1/_2$ N.-Schwefelsäure aufgefangene Ammoniak wird wie S. 380 beschrieben bestimmt. Die Konzentration der Lauge ist wie oben angegeben zu wählen. Bei zu hoher Konzentration erfolgt zu energische Einwirkung, welche zu Mitreißen von kleinen Laugetröpfchen führen kann; bei zu geringer Stärke der Lauge muß behufs vollständiger Reduktion zu lange erwärmt werden.

c) Nitrometrische Methode von Lunge. Das Prinzip dieser Methode rührt ursprünglich von W. Crum her, wurde aber erst durch das „Nitrometer" von Lunge (S. 156) praktisch verwertbar und von Lunge nach allen Richtungen weiter ausgebaut. Es beruht darauf, daß Salpetersäure, salpetrige Säure und die Salze (und Ester) beider, bei Gegenwart von sehr viel überschüssiger Schwefelsäure in innige Berührung mit Quecksilber gebracht, ihren Stickstoff quantitativ als Stickoxyd abgeben, dessen Volum gemessen wird. Die Bruttogleichung der Reaktion ist:

$$2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_4 + 6\,Hg = 2\,NO + 3\,Hg_2SO_4 + 4\,H_2O$$

(s. auch S. 157). Man benutzt dazu bei der Analyse von Salpeter das von Lunge speziell dazu konstruierte Kugelnitrometer (Fig. 48, S. 161). Weit besser aber ist es, die Operation der Zersetzung des Salpeters mit Quecksilber und Schwefelsäure in einem besonderen Schüttelgefäße vorzunehmen, wie es Fig. 56, S. 172, gezeigt ist, wo dann das Gas über trockenem Quecksilber zur Messung kommt. Man kann selbstverständlich auch in einem gewöhnlichen, einfachen Nitrometer arbeiten, muß aber dann Thermometer und Barometer beobachten und das Gasvolum auf Normalbedingungen reduzieren. Es ist also weit bequemer, das Gasvolumeter (S. 166) anzuwenden, welches das Gasvolum sofort im reduzierten Zustande angibt.

Wie sofort erhellen wird, wägt man für diese Methode nur ca. 0,35 g Salpeter ab [1]), und dies hat wohl mancherorts Bedenken dagegen hervorgerufen. Soweit sich diese auf die Genauigkeit der Bestimmung selbst beziehen, sind sie völlig unbegründet, denn da man über 100 ccm Gas bekommt und dieses mit Leichtigkeit auf 0,05 ccm, ja noch genauer ablesen kann, so gewährt die Methode an und für sich Sicherheit auf

[1]) Man muß so viel abwägen, daß bei der herrschenden Temperatur und Barometerstand das entwickelte Stickoxyd keinesfalls unter 100 ccm oder über 120 ccm beträgt.

mindestens $^1/_{2000}$, d. h. mehr als irgendeine andere. Begründeter ist das Bedenken, daß eine richtige Durchschnittsprobe von nur 0,35 nicht gut direkt zu erreichen ist. Dieses Bedenken wird nach Mitteilung von Dr. J. Stroof dadurch beseitigt, daß man ca. 20 g Salpeter bei 110° trocknet, äußerst fein zerreibt, hieraus die genaue Durchschnittsprobe entnimmt und diese abermals bis zum konstanten Gewicht trocknet.

Wenn man mit dem Kugelnitrometer ohne Schüttelgefäß arbeitet, so geschieht dies wie folgt: Man bringt ein in oben beschriebener Art sehr gut gemischtes, fein zerriebenes Muster in ein enges Wiegeröhrchen, welches bis zu einer Marke ca. 0,35 g hält, verkorkt das Röhrchen und wägt zurück. Dann schüttet man den Inhalt in ein inzwischen vorgerichtetes „Nitrometer für Salpeter", d. h. ein mindestens 130 ccm fassendes (S. 161), indem man die Substanz möglichst auf den Boden des Glasbechers bringt. Man läßt nun ca. $^1/_2$ ccm warmes Wasser einlaufen, wartet kurze Zeit, bis der Salpeter fast oder ganz zergangen ist, saugt die Lösung mit den Krystallen durch vorsichtiges Öffnen des Glashahns bei gesenktem Niveaurohr in das Innere des Meßrohrs, spült mit $^1/_2$ bis höchstens 1 ccm warmem Wasser nach und läßt nun ca. 15 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure nachlaufen. (Wenn man zuviel Wasser anwendet, d. h. mehr als höchstens im ganzen $1^1/_2$ ccm, so verdünnt sich die Schwefelsäure zu sehr, und es entsteht dann ein das genaue Ablesen verhindernder, längere Zeit bleibender Schaum, indem sich viel basisches Quecksilbersulfat ausscheidet.) Die Reaktion wird durch kräftiges Schütteln der sauren Lösung mit dem Quecksilber beendigt. Man stellt dann das Niveaurohr schon vorläufig ziemlich richtig ein, um starke Druckdifferenzen und damit Gefahr eines Undichtwerdens des Hahnes zu vermeiden, und wartet mindestens $^1/_2$ Stunde zur Abkühlung. Jetzt stellt man definitiv ein, indem man für je $6^1/_2$ Teilstriche der Säureschicht im Meßrohr einen Teilstrich des Quecksilbers im Niveaurohr zugibt. Man liest das Gasvolum ab, überzeugt sich aber dann, ob es wirklich unter Atmosphärendruck steht, indem man einige Tropfen Schwefelsäure in den Becher gießt und diese, wie S. 159 beschrieben, durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes einfließen läßt.

Temperatur und Barometerstand werden zugleich abgelesen, das Gasvolumen nach den Tabellen auf 0° und 760 mm Druck reduziert und dadurch x ccm NO erhalten. Jedes ccm NO entspricht 0,0037964 g $NaNO_3$, das Ganze, dividiert durch das angewendete Gewicht a und multipliziert mit 100, gibt den Prozentgehalt, der also $= \frac{0{,}37964\ x}{a}$ ist.

Die folgende Tabelle gibt die für 1 bis 9 ccm Stickoxyd umgerechneten Werte für Natriumnitrat und Kaliumnitrat in g.

Für genauere Analysen wird man die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure (s. S. 160) berücksichtigen.

Natürlich muß das Nitrometer wirklich richtig eingeteilt, also von dem Gebraucher oder einer der S. 40 erwähnten Prüfungsanstalten kontrolliert sein.

ccm NO	$NaNO_3$ in g	KNO_3 in g
1	0.0037964	0.0045155
2	0.0075928	0.0090310
3	0.0113892	0.0135465
4	0.0151856	0.0180620
5	0.0189820	0.0225775
6	0.0227784	0.0270930
7	0.0265748	0.0316085
8	0.0303712	0.0361240
9	0.0341676	0.0406395

Bei diesem Verfahren kann man leicht Übereinstimmung der Resultate auf 0,2 % erreichen. Mit noch größerer Genauigkeit, bei einiger Übung sicher bis mindestens 0,1 %, arbeitet man bei Anwendung des besonderen Zersetzungsgefäßes unter Überführung des Gases in das Gasmeßrohr, wie es S. 171 beschrieben ist. Bei diesem Verfahren ist die Arbeit viel reinlicher; auch kann man mit mehreren Schüttelgefäßen zugleich arbeiten und die Gase zur Messung in ein und dasselbe Gasmeßrohr überführen.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß bei Anwendung eines Gasvolumeters das Reduktionsrohr auf trockenes Gas eingestellt sein muß, oder aber, bei einem für feuchtes Gas eingestellten, so verfahren werden muß, wie S. 168 f. angegeben, am bequemsten also durch Einsaugen eines winzigen Wassertröpfchens in das Gasmeßrohr.

Baskerville und Miller hatten behauptet (Chem. Zentralbl. **1898**, I, 85), daß Quecksilber von Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von SO_2 angegriffen werde, was eine Ungenauigkeit in nitrometrischen Arbeiten hervorrufen würde. Die Grundlosigkeit dieses Einspruches wird von Pitman nachgewiesen (ebenda, S. 709) und später von den Obigen selbst zugegeben (ebenda **1898**, II, 89), indem sie nun sagen, daß eine Wirkung der angegebenen Art nur bei Säuren von 99 % eintritt, aber nicht bei der allgemein in Laboratorien angewendeten Stärke von 94—95 % H_2SO_4.

d) Die Methode von Schlösing-Grandeau. Die Methode von Schlösing (Ann. de chim. et de phys. (3) **40**, 479; 1853) wird in vielfachen Modifikationen ausgeführt, die sich sowohl auf die Bauart des verwendeten Apparates als auch auf die Natur der zur Anwendung kommenden Sperrflüssigkeit erstrecken.

Wir führen hier die Modifikation von Tiemann und Schulze, welche Natronlauge als Sperr- und Absorptionsflüssigkeit verwendet, und die Modifikation von De Koninck bzw. Liechti und Ritter an, welche sich des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit bedient.

Der chemische Vorgang, welcher der Schlösing schen Methode zugrunde liegt, ist durch folgende Reaktionsgleichung ausgedrückt:

$$NaNO_3 + 3\,FeCl_2 + 4\,HCl = NaCl + 3\,FeCl_3 + 2\,H_2O + NO.$$

Das durch Reduktion mittels Eisenchlorür aus dem Nitrat entstandene Stickoxyd wird gasvolumetrisch zur Messung gebracht.

a) Modifikation der Schlösing schen Methode von Tiemann und Schulze (Zeitschr. f. anal. Chem. **9**, 401; 1870 und Ber. **6**, 1041; 1873, sowie Tiemann-Gaertner, Wasseranalyse,

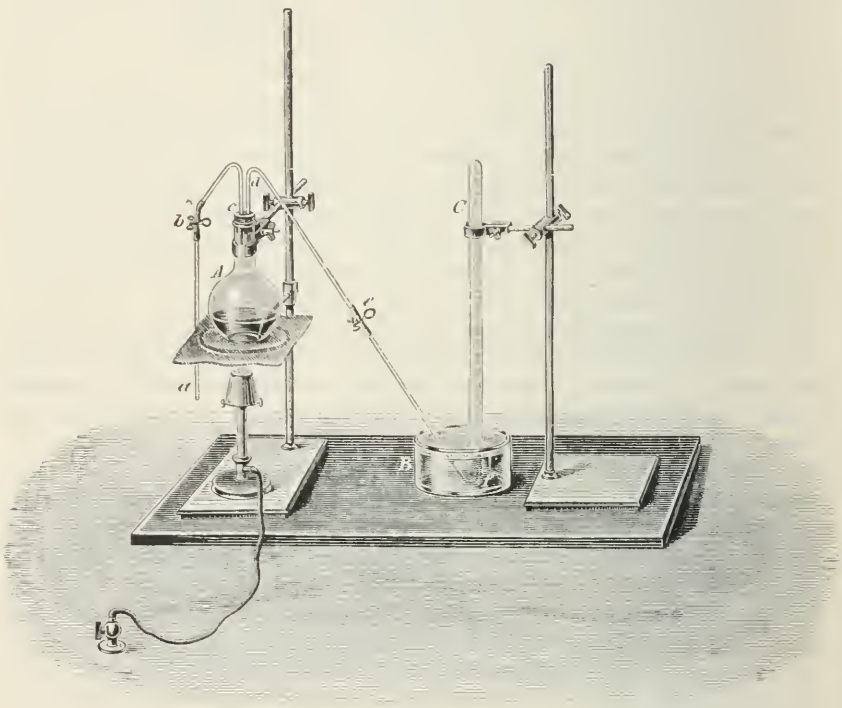


Fig. 137.

IV. Aufl., S. 154). Der Apparat (Fig. 137) besteht aus einem ca. 150 ccm fassenden starkwandigen Glaskolben, der mit einem doppelt durchbohrten, gut sitzenden Gummistopfen verschlossen ist. Durch eine der Bohrungen geht das zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogene Rohr *c*, das mittels eines durch den Quetschhahn *b* verschließbaren kurzen Schlauchstückes an das Glasrohr *a* angeschlossen ist. Durch die zweite Bohrung ist das Rohr *d* durchgeführt, welches genau mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet. Mittels des durch den Quetschhahn *e* verschließbaren engen Gummischlauches ist Rohr *d* mit Rohr *f* ver-

bunden. Über das untere Ende von *f* ist ein Stück Gummischlauch gezogen, um es vor dem Zerbrechen zu schützen. *C* ist ein mit frisch ausgekochter und unter Luftabschluß erkalteter 10 proz. Natronlauge gefülltes Eudiometer, das in eine mit der gleichen Lauge gefüllten Glaswanne *B* eintaucht.

Man bringt 50 ccm der zu untersuchenden Nitratlösung (welche so eingestellt ist, daß man bei der Analyse etwa 25 ccm NO erhält) in den Kolben *A* und erhitzt bei geschlossenem Quetschhahn *b*. Der gebildete Wasserdampf treibt die in *A* vorhandene Luft aus. Ist diese entfernt, so wird beim Zusammendrücken des Schlauches bei *e* die Natronlauge zurücksteigen und ein fühlbarer Schlag empfunden werden. Man schließt *e*, öffnet *b* und vertreibt durch Wasserdampf die im Rohre *a* befindliche Luft. Man dampft nun bis auf ca. 10 ccm ein, taucht das Rohrende von *a* in destilliertes Wasser, entfernt die Flamme und schließt gleichzeitig *b*, worauf das Rohr *a* sich vollständig mit Wasser füllt. Man schiebt nun das gefüllte Eudiometer *C* über *f* und taucht *a* in eine Schale, die ca. 30 ccm konz. Eisenchlorürlösung (erhalten durch Lösen von 20 g Eisennägel in 100 ccm Salzsäure, D. 1,124) enthält. Infolge des durch die Abkühlung in *A* entstandenen Vakuums werden bei vorsichtigem Öffnen von *b* leicht 20 ccm der Eisenchlorürlösung eingesogen werden können. Man spült das Rohr *a* aus, indem man zweimal je 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,1) einsaugt und schließlich mit 3—4 ccm ausgekochtem Wasser auswäscht. Hierauf beginnt man vorsichtig mit dem Erwärmen von *A*, bis die Kautschukschläuche bei *b* und *e* anfangen, sich aufzublähen. Man öffnet nun Quetschhahn *e*, preßt aber den Schlauch mit den Fingern zusammen. Wenn der Druck stärker wird, dann läßt man das entwickelte Stickoxyd nach *C* übersteigen, verstärkt gegen das Ende der Operation die Flamme und destilliert, bis das Gasvolum sich nicht mehr ändert. Um noch in der Zersetzungsflüssigkeit befindliches Stickoxyd nach *C* überzuführen, schließt man *e*, entfernt die Flamme und läßt abkühlen. Das noch gelöste Stickoxydgas wird jetzt entbunden; man erhitzt neuerdings und treibt es nach *C* hinüber. Nach beendeter Operation entfernt man Röhre *f* aus Eudiometer *C*, schließt *e*, entfernt die Flamme und reinigt den Zersetzungsapparat. Das Eudiometer *C* mit dem Stickoxyd bringt man in einen Meßzylinder mit destilliertem Wasser, liest nach 15—20 Minuten das Gasvolumen (bei gleichen Flüssigkeitsniveaus innen und außen) ab, ebenso Temperatur und Barometerstand, und reduziert das feucht gemessene Gasvolumen nach Tabellen V bis VIII des Anhanges auf Normalbedingungen. Es ist unmöglich, alles Stickoxyd aus dem Zersetzungskolben zu entfernen; ferner reagiert das Stickoxyd mit der Lauge des Eudiometers (s. S. 388). Um den dadurch entstehenden Fehler zu eliminieren, untersucht man zweckmäßig eine gleichkonzentrierte Lösung von reinem bei 160° getrockneten Kalisalpeter und ermittelt auf diese Weise die anzubringende Korrektur. Werden 2,2578 g KNO_3 zu 1 Liter gelöst, dann sollten 50 ccm dieser Lösung bei 0° und 760 mm 25,00 ccm trockenes NO entwickeln. In Wirklichkeit wird ein

etwas kleineres Volumen V_0 erhalten werden. Mißt man nun bei der Analyse von 50 ccm einer unbekannten Natriumnitratlösung, welche ungefähr gleichviel Stickoxyd ergibt, V_0' ccm NO (als trockenes Gas bei 0^0 und 760 mm berechnet), so ergibt sich der Gehalt an $NaNO_3$ in g in diesen 50 ccm Lösung aus:

$$0{,}09491 \times \frac{V_0'}{V_0}.$$

b) Modifikation der Schlösingschen Methode nach De Koninck (Zeitschr. f. anal. Chem. **33**, 200; 1894) und Liechti und Ritter (ebenda, **42**, 205; 1903) mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit.

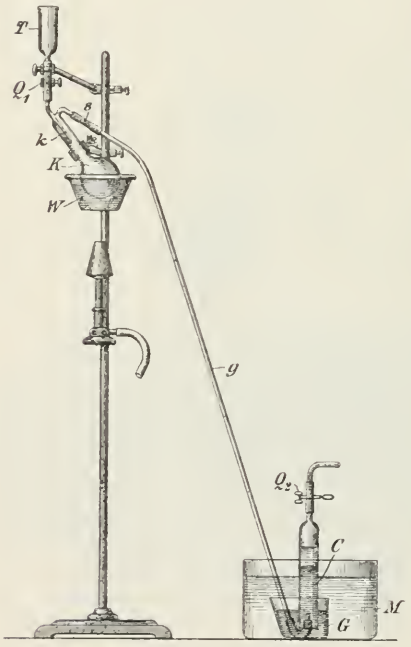


Fig. 138.

Die vielfachen Untersuchungen der unter a) angeführten Methode haben ergeben, daß die Anwendung von Natronlauge als Sperrflüssigkeit einen Fehler dadurch bedingt, daß Stickoxyd mit Natronlauge, wahrscheinlich unter Bildung von ziemlich leicht löslichem Stickoxydul (nach $4\,NO + 2\,KOH = 2\,KNO_2 + N_2O + H_2O$) reagiert. De Koninck sowie Liechti und Ritter vermeiden diesen Fehler, indem sie Quecksilber als Absperrflüssigkeit verwenden.

Nach Wegelin (Dissertation, Zürich 1907) hat sich folgende Anordnung (Fig. 138) bewährt. Als Zersetzungskölbchen wird nach dem Vorschlage von Denner (Zeitschrift f. anal. Chem. **30**, 374; 1891) ein starkwandiges, ca. 100 ccm fassendes Kölbchen K angewendet, das man zur Vermeidung von Verlusten durch Überspritzen schief stellt. Der Trichter T ist mit Hilfe eines durch den Quetschhahn Q_1 verschließbaren Kautschukschlauchs mit dem Kölbchen K verbunden. Dieses trägt durch den mit Ligaturen sorgfältig abgedichteten Kautschukschlauch s das Gasentbindungsrohr g, das sehr zweckmäßig nach dem Vorschlage von Kratschmer (Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 680; 1887) so lang gewählt wird, daß der Vertikalabstand zwischen Kölbchen und unterem Teile von g (der mit Gummischlauch überzogen ist, s. S. 386), 75—80 cm, also mehr als Barometerhöhe beträgt. Dadurch ist ein Zurücksteigen von Quecksilber ins Kölbchen K aus der mit Wasser

gekühlten Quecksilberwanne G und dem ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Gasauffanggefäß C unmöglich.

Zur Ausführung einer Bestimmung füllt man durch T die zu untersuchende Nitratlösung ein und entlüftet durch starkes Kochen mittels freier Flamme die Kapillare k und das Gasentbindungsrohr g bei offenem Quetschhahn Q_2. Nach beendeter Entlüftung saugt man mittels einer Wasserstrahlpumpe das Quecksilber in C so hoch, daß aus dem Auffanggefäß alle Luft entfernt und die Kapillare oberhalb Q_2 ganz mit Wasser gefüllt ist. Zweckmäßig beläßt man auch in C etwas luftfreies Wasser, um übertretendes Salzsäuregas zu lösen. Man entfernt nun die Flamme und erzeugt durch Abkühlung in K ein starkes Vakuum, das ein Emporsteigen von Quecksilber in g zur Folge hat.

In den Trichter T werden nun 20 ccm konz. Eisenchlorürlösung (S. 387) eingefüllt, in den Kolben K, natürlich unter Vermeiden von Lufteintritt, einfließen gelassen und mit 20 ccm konz. Salzsäure nachgespült. Man bringt nun das Wasserbad W unter den Kolben K und erhitzt dessen Inhalt zum Sieden. Nach Verlauf einer halben Stunde wird das Wasserbad entfernt, die Entwicklung des Stickoxyds durch Erhitzen mit freier Flamme eingeleitet, und durch Kochen die Hauptmenge des Gases nach C übergeführt. Ist die Gasentwicklung schwach geworden, so unterbricht man die Erhitzung, saugt das noch gelöste Stickoxyd aus der Zersetzungsflüssigkeit durch das beim Abkühlen entstehende Vakuum heraus und treibt das Gas nach neuerlichem Zusatze von 10 ccm konz. Salzsäure und Kochen nach C. Das daselbst befindliche Gas wird in eine Meßbürette, z. B. diejenige von Hempel, übergeführt und nach Zufügen von $\frac{1}{2}$ ccm Wasser behufs Absorption des Chlorwasserstoffdampfes die Messung des Gasvolumens unter Ablesung der Temperatur und des Barometers vorgenommen.

Nach Liechti und Ritter (Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 1; 1903) gibt die Schlösingsche Methode auch bei Gegenwart von organischen Substanzen (für welchen Fall sie ursprünglich ausgearbeitet war) sehr gute Resultate, was jedoch von Th. Pfeiffer (ebenda, **42**, 612; 1903) bstritten wird.

Nach Meisenheimer und Heim (Ber. **38**, 3834; 1905) kann man mit Benutzung der Schlösingschen und der von Kalman (Zeitschr. f. analyt. Chem. **29**, 194; 1890) angegebenen Methode in einer Probe direkt Salpetersäure neben salpetriger Säure (letztere durch Reduktion mit Jodwasserstoff zu Stickoxyd) bestimmen. Die schwach alkalische Lösung von 0,1—0,2 g Nitrit befindet sich in einem 50 ccm Kölbchen, dessen weiter Hals einen dreifach durchbohrten Gummistopfen trägt. Durch eine dieser Öffnungen führt ein Zuleitungsrohr, durch das luftfreies Kohlendioxyd eingeleitet wird. Durch eine andere Öffnung ist ein zu einer Spitze ausgezogenes Gasableitungsrohr eingesetzt, das in eine mit 12 proz. Natronlauge gefüllte Wanne eintaucht. Man verdrängt durch Einleiten von Kohlendioxyd alle Luft und stülpt dann über die Spitze des Gasableitungsrohres ein mit Natronlauge gefülltes Eudiometer. Hierauf werden durch ein

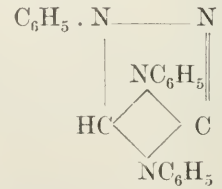
Trichterrohr, das durch die dritte Bohrung des Gummistopfens geführt ist, 10—15 ccm 5 proz. Jodkaliumlösung und dann ebensoviel verdünnte Salzsäure unter Vermeidung von Lufteintritt einfließen gelassen. Die unter Jodabscheidung sofort beginnende Stickoxydentwicklung wird durch gelindes Erwärmen unterstützt. Schließlich erhitzt man bis zum beginnenden Sieden und treibt alles Stickoxyd (entstammend der salpetrigen Säure) durch verstärktes Einleiten von Kohlendioxyd in das Meßgefäß über. Im Rückstande kann man die Salpetersäure bestimmen, indem man durch das Trichterrohr 10—20 ccm einer stark salzsauren konzentrierten Eisenchlorürlösung einfließen läßt und das neuerlich sich entwickelnde Stickoxyd durch Einleiten in ein zweites Eudiometer überführt.

e) **Die Chromat- und die Quarz-Glühmethode.** Zu den zum Zweck der Feuchtigkeitsbestimmung (s. S. 376) entwässerten 0,8000 g Substanz werden ungefähr 3 g eines vorher geschmolzenen und nach dem Erkalten fein zerriebenen Gemenges gleicher Teile sauren und neutralen chromsauren Kalis gebracht, hierauf zunächst gelinde, dann stärker erhitzt, bis die Masse gleichmäßig schmilzt. Gewichtsverlust $= N_2O_5$. Hierbei dürfen keine kohlensauren Alkalien zugegen sein. Unter ähnlichen Verhältnissen kann man nach Reich (Zeitschr. f. anal. Chem. **1**, 86; 1862) 2 g des Salzes mit der etwa 7 fachen Menge von geglühtem carbonatfreien Quarzsand oder Quarzpulver 2—4 Stunden erhitzen, so daß der Tiegel lebhaft glüht.

Fresenius (ebenda, S. 184), Abesser (ebenda, **12**, 282; 1873) und Pauli (Journ. Soc. Chem. Ind. **16**, 494; 1897) empfehlen diese Methode, aber Alberti und Hempel (Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 103; 1892) wie die meisten anderen Chemiker halten sie für nicht genügend zuverlässig. Bei Anwesenheit von Perchlorat läßt sie von vornherein im Stich. Bei Gegenwart von NaCl gibt sie wegen Verflüchtigung zu hohe Resultate, ebenso bei Anwesenheit von Sulfaten, da bei der Glühtemperatur die nicht flüchtige Kieselsäure die flüchtige Schwefelsäure (welche natürlich dissociiert) austreibt.

f) **Nitronmethode von Busch** (Ber. **38**, 861, 4055; 1905, s. a. Gutbier, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 494; 1905, Hes, Zeitschr. f. anal. Chem. **48**, 81; 1909).

Die von Busch aufgefundenen Endiminodihydrotriazole sind Basen, deren Nitrate sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnen. Das schwerstlösliche Nitrat bildet das Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol



das als „Nitron" sowohl als Base wie als Sulfat von E. Merck, Darmstadt, in den Handel gebracht wird.

Die Löslichkeit des Nitronnitrats ist von Busch und Gutbier bestimmt worden. Nach Busch erhält man bei Zugabe von 5 bis 6 Tropfen 10 proz. Nitronacetatlösung zu 1 ccm der zu untersuchenden Lösung, welche Nitrat-Ion enthält, bei 0,00003 g HNO_3 in 1 ccm die Fällung von Nitronnitrat sofort, bei 0,000015 g HNO_3 in 1 ccm die Fällung von Nitronnitrat nach 2 Stunden deutlich, bei 0,0000075 g HNO_3 in 1 ccm die Fällung von Nitronnitrat nach 5 Stunden deutlich.

Der Analysengang zur Bestimmung von Nitraten nach Busch ist aus folgendem zu entnehmen:

Man löst ca. 0,08 bis 0,12 g Natriumnitrat — oder die entsprechende Menge anderer nitrathaltiger Substanzen — in 80 ccm Wasser in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase auf und erhitzt die Lösung nach Zugabe von 12 bis 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden; dann entfernt man die Flamme und fügt zu der heißen Lösung 12 bis 15 ccm einer 10 proz. Lösung von „Nitron" in 5 proz. Essigsäure hinzu.

Das Reaktionsgemisch wird mit einem kurzen Glasstabe umgerührt und dann sich selbst ½ bis ¾ Stunden überlassen: in der anfangs noch klaren, durch das „Nitronacetat" etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit beginnt direkt oder nach kurzer Zeit — meist bei einer Temperatur von 50 bis 60° — die Abscheidung des in prächtigen, seidenartigen, dünnen Nadeln krystallisierenden „Nitronnitrats", welches bald die ganze Flüssigkeit durchsetzt und sich nach und nach am Boden des Becherglases ablagert.

Nachdem das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, stellt man das Becherglas in Eiswasser ein, filtriert nach 1 bis 1½ Stunden den Niederschlag bei schwach arbeitender Saugpumpe durch Dekantation mit der Mutterlauge auf einen bei 105 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Neubauertiegel (S. 30) auf und saugt ihn erst dann fest und gründlich ab, wenn das Becherglas auch nicht mehr die geringsten Spuren des Niederschlages enthält.

Dann schreitet man zu dem Auswaschen des Niederschlages; hierzu benutzt man 10 bis 12 ccm Wasser von 0° und bringt davon jedesmal ungefähr 1 ccm bei schwach arbeitender Saugpumpe mit dem ganzen Niederschlag in Berührung.

Die letzten Spuren des Waschwassers werden durch scharfes Absaugen soweit als möglich entfernt, und dann wird der Neubauertiegel samt Inhalt bei 105 bis 110° abermals bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, welche gewöhnlich nach 45 Minuten eingetreten ist.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel $C_{20}H_{16}N_4 . HNO_3$ (Mol.-Gew. 375,186) für das gefällte Nitronnitrat.

Ist die gefundene Menge des Nitronnitrats in g = G und die abgewogene Menge des Nitrats in g = a, so ergibt sich der Prozentgehalt

an Natriumnitrat ($NaNO_3$) = $\frac{22{,}658 \times G}{a}$,

$$\text{Kaliumnitrat } (KNO_3) = \frac{26{,}949 \times G}{a},$$

$$\text{Salpetersäure } (HNO_3) = \frac{16{,}797 \times G}{a}.$$

Aus den Löslichkeitsbestimmungen für Nitronnitrat ergibt sich, daß für die mit „Nitron" ausgeführten Analysen ein geringer Fehlbetrag auftreten muß, der bei obiger Analysenvorschrift nach Gutbier 0,1—0,25 Proz. nicht übersteigen sollte (s. hierzu Lunge und Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1681; 1905). Da nach den von Busch und Gutbier veröffentlichten Analysenresultaten häufig eine vollständige Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werten beobachtet wurde, zuweilen letztere sogar einen geringen Mehrbetrag zeigten, so kann dies nur auf Zurückhalten von etwas Nitronacetat durch ungenügendes Waschen des Nitronnitrats erklärt werden.

Neben der Salpetersäure bilden nach Busch (l. c.) noch andere Säuren schwer lösliche Salze mit „Nitron". Von den in Betracht kommenden Anionen lassen sich die wichtigeren ohne Schwierigkeit eliminieren bis auf die der Chlorsäure und der Überchlorsäure.

Im folgenden sind die Säuren zusammengestellt, welche schwer lösliche Salze mit Nitron bilden, wobei die in Klammern angeführten Zahlen diejenige Konzentration der betreffenden Säure angeben, bei welcher eine Fällung durch Nitron nicht mehr erfolgt.

Bromwasserstoff (1 : 800) kann in bekannter Weise mittels Chlor entfernt werden.

Jodwasserstoff (1 : 20 000) wird am besten durch Jodat (Nitronjodat ist leicht löslich) oxydiert und Jod in bekannter Weise entfernt.

Salpetrige Säure (1 : 4000) ist durch Hydrazinsulfat zu zerstören.

Chromsäure (1 : 6000) wird zweckmäßig durch Hydrazinsulfat reduziert.

Chlorsäure wird bei einer Verdünnung 1 : 4000, Überchlorsäure sogar erst bei einer solchen 1 : 50 000 nicht mehr gefällt.

Von anderen, seltener vorkommenden Säuren wirken störend: Rhodanwasserstoff (1 : 15 000), Ferro- und Ferri-Cyanwasserstoffsäure sowie Pikrinsäure; das Nitronoxalat, ebenfalls schwer löslich in Wasser, fällt in stark schwefelsaurer Lösung nicht aus.

Busch (Ber. **39**, 1401; 1906) hat seine Nitronmethode auch zur Bestimmung von Nitrat neben Nitrit verwendet. In einer Hälfte der zu untersuchenden Lösung bestimmt man das Nitrit volumetrisch mit Kaliumpermanganat, in der anderen bringt man nach der Oxydation des Nitrits mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung zu Salpetersäure die Gesamtmenge beider Säuren als Nitronitrat zur Wägung. Aus der Differenz ergibt sich dann die Menge der vorhandenen Salpetersäure.

Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wird in folgender Weise ausgeführt. Die Substanz (mit einem Gehalt von 0,1—0,2 g Nitrit)

wird in ca. 50 ccm Wasser gelöst, 20 ccm einer 3 proz. neutralen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (Merck sches Präparat) hinzugefügt und die Flüssigkeit nun auf 70° erwärmt. Alsdann läßt man mittels Tropftrichters 20 ccm reine, 2 proz. Schwefelsäure am Boden des Gefäßes einlaufen, wobei übrigens nicht einmal besondere Vorsicht erforderlich ist, erhitzt bis nahe zum Sieden und fällt mit 12 ccm Nitronacetat-Lösung (s. S. 391).

Über die Wiedergewinnung von Nitronbase aus Nitronnitrat vgl. man Busch (l. c.) und Collins (Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1710).

Bestimmung des Perchlorats. [1])

Dieser für manche Verwendungen des Salpeters geradezu schädliche Körper, dessen qualitative Nachweisung auf S. 374 angeführt worden ist, kommt wohl in jeder Sendung von Chilisalpeter vor. Jedenfalls muß heute stets darauf geachtet werden.

Alle Methoden zur Bestimmung des Perchlorats beruhen darauf, das schon vorhandene Chlor des Chlorids im Salpeter zu bestimmen, dann in einer anderen Probe von Salpeter das Perchlorat in Chlorid umzuwandeln und durch eine neue Titrierung auf Chloride das Gesamtchlor, mithin durch Differenz das Perchlorat zu bestimmen.

Schon durch einfaches längeres Erhitzen kann man den Sauerstoff des Perchlorats austreiben und es dadurch in Chlorid umwandeln. Dies benutzen Sjollema (Chem.-Ztg. **20**, 1002; 1896) und Freytag (Chem. Zentralbl. **1898**, I, 1203; auch Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 1021; 1898), der dafür ausführliche Vorschriften gibt.

Nach Selekmann (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 101; 1898) ist dies zeitraubend und unsicher. Er schmilzt 5—10 g Salpeter von ermitteltem Chloridgehalt in einem Porzellantiegel von 40—50 ccm Inhalt mit dem 3 bis 4 fachen Gewichte von Bleispänen bei allmählich steigender Hitze, rührt mit einem Kupferdraht um und steigert nach 10—15 Minuten die Hitze auf 1—2 Minuten bis zur dunklen Rotglut des Tiegelbodens. Die Schmelze wird mit heißem Wasser aufgeweicht, das Bleichlorid durch Erwärmen mit Natriumbicarbonat oder Natronlauge zersetzt, filtriert und im Filtrat das Chlorid mit Silbernitrat gewichtsanalytisch bestimmt.

Hönig (Chem.-Ztg. **27**, 32; 1903) findet, daß man mit Ferrum limatum gute Resultate bekommt. Man setzt 2—3 g Fe zu 5—10 g im Nickeltiegel geschmolzenem Salpeter und erhitzt $^1/_2$ Stunde, ohne den Tiegel zum wahrnehmbaren Glühen zu bringen.

Erck (ebenda **21**, 21; 1897) will erst das vorhandene Chlorid durch Kochen mit Salpetersäure von 1,4 und Alkohol zersetzen und dann das Perchlorat durch Glühen in Chlorid überführen.

Winteler (Chem.-Ztg. **21**, 75; 1897) rügt verschiedene Fehlerquellen der bis dahin verwendeten Verfahren. Er findet, daß rauchende

[1]) S. auch später den Abschnitt „Perchlorat".

Salpetersäure bei 200°, also im Druckrohre, die Überchlorsäure quantitativ zu Chlorid reduziert; doch muß man etwa vorhandene Chlorsäure durch Eindampfen mit Salzsäure vorher entfernen.

O. Förster (Chem.-Ztg. **22**, 357; 1898) empfiehlt folgende Methode als durchaus zuverlässig: Man erhitzt 10 g des Salpeters (dessen Chloridgehalt man natürlich kennen muß) mit der gleichen Menge chlorfreier Soda in einer bedeckten Platinschale oder geräumigem Porzellantiegel über voller Flamme, bis die Schmelze dünnflüssig wird und nur noch kleine Blasen wirft, was 10 Minuten dauert; nach dem Lösen in Salpetersäure bestimmt man das Chlor wie gewöhnlich.

Blattner und Brasseur (Chem.-Ztg. **22**, 589; 1898) bestimmen zunächst das Chloridchlor, erhitzen dann 5—10 g Salpeter mit 8—15 g Kalkhydrat (chlorfrei) 15 Minuten lang auf dem Bunsenbrenner, lösen nach dem Erkalten in verdünnter Salpetersäure und bestimmen nun das Gesamtchlor nach beliebigen Methoden (Chlorat sollte nach ihnen im Salpeter nicht vorkommen; vgl. aber unten). Zur Aufschließung ist das Kalkhydrat dem Carbonat oder Ätzkalk wegen leichterer Manipulation vorzuziehen.

Dittrich und Bollenbach (Ber. **38**, 751; 1905) schmelzen den perchlorathaltigen Salpeter mit der sechsfachen Menge Natriumnitrit und bestimmen in der mit warmem Wasser ausgelaugten Schmelze das nach der Gleichung $KClO_4 + 4\,KNO_2 = KCl + 4\,KNO_3$ gebildete Chloridchlor gewichtsanalytisch mit Silbernitrat.

Besonders empfohlen wird von verschiedenen Autoren ein Zusatz von Braunstein (Pyrolusit) zur besseren Zersetzung des Perchlorats, zuerst von Hellich (Chem.-Ztg. **18**, 485; 1894). Auch Ahrens und Hett (Chem. Zentralbl. **1898**, II, 558; Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 1020; 1898) erhitzen, um die Zersetzung des Perchlorats zu erleichtern, den Salpeter mit Soda und chlorfreiem Mangandioxyd bis zum Schmelzen und Rotglühen, versetzen die Lösung der Schmelze mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat bis zu bleibender Rötung und titrieren dann das Chlorid nach Volhard.

C. Gilbert hat in einer Broschüre: Methoden zur Bestimmung des Perchlorats (Tübingen 1899) folgende bestimmte Anweisungen für die Braunstein-Methode gegeben.

a) Man löst 25 g Salpeter zu 250 ccm und bestimmt in 50 ccm des Filtrats das Chlorid durch Titrieren mit Silbernitrat (1 ccm = 0,01 g NaCl) und Kaliumchromat (S. 149).

b) Ferner erhitzt man 25 g Salpeter, am besten unter Zusatz von 2,5 g reinstem gepulvertem Pyrolusit (von Merck), in einem Nickeltiegel mit tief konkavem Deckel von 70 ccm Inhalt im Luftbade auf 540° und erhält ½ Stunde lang auf dieser Temperatur [1]). Die wässerige Lösung der Schmelze wird auf 250 ccm gebracht, filtriert und das Chlorid von neuem wie oben bestimmt. Die Differenz der Bestimmungen a)

[1]) Dupré (Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 825; 1902) verfährt im wesentlichen ganz wie oben, läßt aber den Pyrolusit fort und erhitzt eine Stunde lang auf 545° in dem von Gilbert empfohlenen Luftbade.

und b), multipliziert mit 2,37, ergibt den Gehalt an Natriumchlorat. Als Luftbad dient das bekannte von Lothar Meyer konstruierte (zu beziehen von Edm. Bühler, Mechaniker in Tübingen), welches 3—6 Tiegel aufzunehmen vermag, unter Anwendung eines guten Gasdruckreglers (z. B. von Junckers & Co. in Dessau) und eines Pyrometers von Le Chatelier oder eines bis 550° gehenden Glasthermometers (S. 203). Auch kann man als Pyroskop einen bedeckten Nickeltiegel verwenden, in dem auf einem Scheibchen Asbestpappe ein Platintiegel mit ca. 1 g Kaliumperchlorat steht. Man prüfe nach Beendigung der Arbeit, ob der Rückstand im Platintiegel noch ohne merkliche Gasentwicklung schmilzt. Man kann natürlich das Chlorid auch nach Volhard (S. 150) oder gewichtsanalytisch bestimmen.

Bei Gegenwart von Jodat schmilzt man nach Ahrens und H. Gilbert unter Zusatz von Soda. 20 g der getrockneten Salpeterprobe werden mit 2—3 ccm konz. Sodalösung durchtränkt, 1 g MnO_2 zugesetzt, eingetrocknet und 15 Minuten bei dunkler Rotglut im Schmelzen erhalten. Die Lösung der Schmelze wird mit Permanganatlösung oxydiert und das Chlor nach Volhard bestimmt.

Neuerdings hat man neben Perchlorat im Natronsalpeter auch Natriumchlorat gefunden und sich mit seiner gesonderten Bestimmung beschäftigt. So wurde nach Märcker (Chem. Zentralbl. **1898**, II, 925) in 107 Proben Salpeter an Perchlorat gefunden: Maximum 5,64, Minimum 0,27, im Mittel 0,94 Proz. Perchlorat; daneben nach der dort angewendeten Methode 0,1—1,0 Proz. Chlorat. Es wird vorgeschlagen, 1½ Proz. Perchlorat in bezug auf Schädlichkeit für die Landwirtschaft nicht zu beanstanden; doch sind die praktischen Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen.

Mennicke (Chem.-Ztg. **22**, Rep. 197; 1898) will Chlorid, Chlorat und Perchlorat in folgender Weise nebeneinander bestimmen. a) Der Chilisalpeter wird mit etwas Alkalihydrat oder Carbonat geglüht und dadurch alle Chlorverbindungen in Chlorid umgewandelt, das man bestimmt. b) Chlorid + Chlorat findet man, wenn man 5 g Salpeter mit 10 g chlorfreiem Zinkstaub und 150 ccm 1 proz. Essigsäure ½ Stunde schwach kocht, filtriert und im Filtrat das Chlor bestimmt. c) Das ursprüngliche Chlorid wird im Salpeter direkt bestimmt. Es sollen auf diesem Wege beachtenswerte Mengen von Chlorat gefunden werden.

Blattner und Brasseur (Chem.-Ztg. **24**, 793; 1900) behandeln eine Lösung von 5—10 g des Nitrats mit überschüssiger schwefliger Säure in Gas- oder Flüssigkeitsform, wodurch nur das Chlorat (nicht das Perchlorat) reduziert wird, vertreiben das überschüssige SO_2 durch Kochen und sättigen die warme Flüssigkeit mit Calciumcarbonat. Nach dem Erkalten titrieren sie das jetzt im Filtrat vorhandene Chlorid in gewöhnlicher Weise und erhalten somit das Chlorat durch Abzug des von vornherein im Nitrat enthaltenen, besonders bestimmten Chlorids. Schließlich bestimmen sie das Gesamtchlor durch Glühen des Nitrats mit Kalkhydrat, wie schon oben beschrieben, und finden somit durch Differenz das Perchlorat.

Arnould (Mémorial des poudres et salpêtres, 1902) beschreibt die in dem französischen Regierungslaboratorium angewendete Methode. Man fällt das schon vorhandene Chlorid mit neutraler Silbernitratlösung, filtriert, erwärmt auf 90° und reduziert das Chlorat durch Zusatz eines Überschusses von Bleinitrat, das man mit Wasser aufschüttelt und ohne Filtrieren anwendet. Die Trübung wird durch einige Tropfen verdünnter Salpetersäure fortgenommen. Wenn dann noch eine Opalisierung bleibt, so ist Chlorat vorhanden gewesen, das man durch Vergleichung mit ähnlich hergestellten, mit bekannten Mengen Chlorat versetzten Flüssigkeiten schätzt. Es wird für die französischen Pulverfabriken verlangt, daß der Salpeter weniger als 0,01 Proz. Chlorid, 0,01 Proz. Chlorat und 0,1 Proz. Perchlorat enthalte.

Zur Bestimmung von Perchloraten, Chloraten und Jodaten im Salpeter hat Tschernobajeff (Chem.-Ztg. **29**, 442; 1905) die Methode von Lemaître (Mon. Scient. **18**, I, 253; 1904) verbessert. Man erhitzt 5 g Salpeter mit 3 g wasser- und chlorfreiem Natriumsulfit in einem bedeckten Platintiegel (da die Schmelze anfangs ein wenig schäumt) auf einer kleinen Flamme bis zur Erhaltung einer ruhig fließenden Masse, wozu nur 3—5 Minuten erforderlich sind; die erhaltene Schmelze wird nach dem Erkalten in etwa 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit einem Überschuß von $^1/_{20}$ N.-Silbernitratlösung und 6 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, auf einem Sandbade fast zum Sieden erwärmt und bei dieser Temperatur fast ½ Stunde lang gehalten zur Entfernung der salpetrigen Säure und Erhaltung eines gut filtrierbaren Niederschlages. Nach dem Erkalten filtriert man den AgCl-Niederschlag ab und wäscht; das Filtrat samt dem Waschwasser wird mit 2—3 ccm Eisenalaunlösung versetzt und mit $^1/_{20}$ N.-Rhodankaliumlösung zurücktitriert. Auf diese Weise wird der Gesamtchlor- und der Jodgehalt bestimmt.

Zur Ermittlung des Chlorats und Jodats werden 10 g Salpeter in 50 bis 100 ccm Wasser gelöst und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und 0,3—0,4 g Eisenpulver hinzugefügt. Nach 15—20 Minuten ist alles Eisen gelöst und alles Chlorat reduziert (s. Hendrixson, Amer. Chem. Journ. **32**, 242; 1903). Nach Zufügung eines Überschusses von $^1/_{20}$ N.-Silbernitratlösung wird zur Entfernung der Stickoxyde die Lösung ½ Stunde auf dem Sandbade fast zum Sieden erwärmt, nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat nach Volhard wie oben mit Rhodankaliumlösung titriert. Perchlorat bleibt ungeändert.

Die im Chilisalpeter vorkommenden Mengen von Jodat sind sehr klein, so daß ihre Bestimmung selten lohnen wird.

Nach Beck (Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 669, 686; 1906) sollte an Salpeter für die Nitritfabrikation nebst einem Garantiegehalt von 96—97 % $NaNO_3$ die Forderung gestellt werden, daß das ursprünglich vorhandene NaCl und das aus der Zersetzung von Natriumperchlorat (durch Schmelzen mit Soda, Kalk oder Braunstein) entstehende NaCl den Maximalbetrag von 1 Proz. nicht übersteigt.

Betriebskontrolle.

a) **Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter.** Bei dieser Salpetersäurefabrikation besteht die Betriebskontrolle wesentlich in der Ermittelung des Ausbringens und der Qualität der Salpetersäure. Daneben muß darauf geachtet werden, daß keine Stickstoffoxyde in den Kamin oder sonstwie in die Luft entweichen, was wie bei der Schwefelsäurefabrikation (s. d.) untersucht wird.

Außerdem kommt nur noch die Untersuchung des aus der Retorte abgestochenen Bisulfats in Frage, die man wie folgt vornimmt.

1. Freie Säure wird mit Normalnatronlauge titriert. Bei größeren Mengen von Eisenoxyd oder Tonerde fügt man, ohne Zusatz eines Indikators, Normalnatron zu, bis die ersten Flocken eines Niederschlages erscheinen, welche die Beendigung der Reaktion anzeigen.

2. Salpetersäure kann im Nitrometer oder Gasvolumeter nach derselben Methode wie der Chilisalpeter im Nitrometer für Salpeter bestimmt werden, nämlich durch Auflösen im Hahntrichter mit ganz wenig Wasser und Zersetzen mit viel Schwefelsäure (S. 156 und 383). Da im Bisulfat stets nur wenig Salpetersäure vorhanden ist, so muß man das Nitrometer für Säuren mit seiner engen Meßröhre nehmen oder aber das S. 162 Fig. 49 beschriebene Instrument mit mittlerer Kugel, das über und unter dieser eingeteilt ist und als Universalnitrometer dient. (Berechnung s. S. 384 und 406.)

b) **Darstellung der Salpetersäure durch Luftverbrennung.** Zur Ermittelung des Stickoxydgehaltes in den aus den elektrischen Öfen für Luftverbrennung entweichenden Gasen (s. hierzu Lunge und Berl, Zeitschrift für angew. Chem. **19**, 811; 1906; Le Blanc und Niiranen, Zeitschrift für Elektrochem. **12**, 541; 1906; Förster und Koch, Zeitschrift f. angew. Chem. **21**, 2161, 2209; 1908) bedient man sich am besten der konz. Schwefelsäure als Absorptionsmittel. Nach Einschaltung einer größeren Misch- und Oxydationsflasche, worin das zu untersuchende Gas wenigstens eine Minute zum Zwecke möglichst vollständiger Oxydation zu Stickstoffperoxyd [1]) verweilen muß, führt man das Gas durch zwei intensiv wirkende, mit gemessenen Mengen konz. Schwefelsäure beschickte Absorptionsapparate (hierzu eignen sich die von Wislicenus, Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 50; 1902 angegebenen und von Hugershoff, Leipzig, gelieferten Glockenwaschflaschen sehr gut), absorbiert in diesen das Stickstoffperoxyd und mißt dann durch einen Aspirator die Menge des nicht absorbierbaren Gases.

Die Verbindung der einzelnen Apparatenteile kann natürlich nicht durch Gummischläuche geschehen, da diese von den nitrosen Gasen zerstört werden, und dadurch die Gaszusammensetzung geändert er-

[1]) Über die Oxydationsgeschwindigkeit des Stickoxyds haben Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1291; 1905), Lunge und Berl (ebenda **19**, 861; 1906 und **20**, 1716; 1907) und Bodenstein (ebenda **22**, 1154; 1909) gearbeitet.

scheinen würde (s. Lunge und Berl, l. c. S. 812). Man muß entweder die einzelnen Apparatenteile durch Glasschliffe zusammenfügen (welche durch zerflossenes Phosphorpentoxyd geschmiert werden), oder man bedient sich der Ludwigschen Platindichtung (Ber. **1**, 232; 1868), indem man über die Verbindungsstelle der zusammenstoßenden Glasrohre von gleichem Durchmesser ein 0,05 mm starkes Platinblech rollt und darüber einen Kautschukschlauch schiebt, welcher mittels Ligaturen das Platinblech fest an die Rohre preßt. Nach beendeter Absorption entleert man die Absorptionsapparate in eine mit Glasstöpsel gut verschließbare Glasflasche, schüttelt zur homogenen Verteilung gut durch und nimmt zur Analyse aliquote Teile, in denen man durch das Nitrometer den Gesamtstickstoff bestimmt.

Rasehig (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1281; 1905) empfiehlt $^1/_{10}$ N.-Natronlauge als Absorptionsmittel, deren Absorptionswirkung nach Lunge und Berl (ebenda **19**, 861; 1906), Grau und Ruß (Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1172), unvollständig ist, da stets ca. 1 Proz. Stickoxyd unabsorbiert bleibt. Man kann nach diesen Autoren die Natronlauge nur dann anwenden, wenn man hinter die Lauge noch ein Absorptionsgefäß mit Schwefelsäure einschaltet.

Haber und König (Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 725; 1907) oxydieren ein abgemessenes Volumen des entstandenen Stickoxyds in einer trockenen Flasche mit Wasserstoffsuperoxyd zu Salpetersäure und titrieren diese mit Barytwasser.

Über optische Analyse von Stickoxyd-Luftgemischen s. S. 279.

Salpetersäure.

Die reine, wasserfreie Salpetersäure, HNO_3, ist schwer darzustellen und kaum irgend längere Zeit aufzubewahren, da sie sehr bald unter Abgabe von Sauerstoff Untersalpetersäure bildet, welche die farblose Säure gelb oder bei größerer Menge N_2O_4 rot färbt. Der Siedepunkt ist 86°; spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ ein wenig über 1,52.

Die stärkste Säure des Handels hat im reinen Zustande, wenn fast frei von N_2O_4, ein spez. Gewicht von 1,50 oder ein wenig darüber, entsprechend 94—95 Proz. HNO_3. Sie siedet etwas über 86°, und beim Kochen erhöht sich der Siedepunkt, indem mehr Säure als Wasser übergeht, bis der Siedepunkt 126° erreicht ist, wo dann bei Atmosphärendruck eine Säure von 68,9 Proz. HNO_3, vom spez. Gewicht 1,42, unverändert überdestilliert. Verdünntere Säuren haben wieder einen niedrigeren Siedepunkt und geben beim Kochen unter beständiger Erhöhung des Siedepunktes mehr Wasser als Säure ab, bis sie auch wieder auf dem Siedepunkt 126° und der obigen Zusammensetzung der eutektischen Mischung anlangen.

Die älteren Tabellen über die Beziehungen des spez. Gewichtes von Salpetersäuren zu ihrem Prozentgehalte, namentlich auch die von

Kolb, sind durch die Untersuchung von Lunge und Rey (Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 165; 1891) überflüssig geworden, auf der die unten folgende Tabelle (S. 401) basiert. In neuerer Zeit sind von einer Reihe von Autoren neue Tabellen zur Gehaltsbestimmung konzentrierter Salpetersäuren durch das spezifische Gewicht veröffentlicht worden. Die Angaben von Veley und Manley (Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 1227; 1903; Chem.-Ztg. **29**, 1207; 1905), Ferguson (Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 781; 1905) und Pützer (Chem.-Ztg. **29**, 1221; 1905) stimmen mit den Zahlen von Lunge und Rey weitgehend überein, während die falschen Werte von Winteler (Chem.-Ztg. **29**, 689, 1009; 1905, s. hierzu Lunge, ebenda, S. 689, 1072) im Maximum bis 2,8 Proz. abweichen. Ein Vergleich der Angaben der verschiedenen Beobachter ist durch folgende Tabelle ermöglicht:

Dichten.	1.485	1.490	1.495	1.500	1.505	1.510	1.515	1.520
1. Lunge u. Rey	87.7	89.6	91.6	94.1	96.4	98.1	99.1	99.7
2. Veley und Manley . . .	87.5	89.6	91.1	94.0	96.5	97.8	98.7	99.8
3. Ferguson . .	87.6	89.7	91.4	93.7	—	—	—	—
4. Pützer . . .	—	90.1	92.1	94.6	96.9	98.5	99.6	—
5. Winteler . .	86.3	88.2	90.2	91.8	93.6	95.6	97.3	99.7

Zu den ausführlichen Tabellen von Lunge und Rey geben wir noch eine Tabelle (S. 403) für die Korrektion der beobachteten spez. Gewichte für etwas höhere und niedrigere Temperaturen als die dabei zugrunde gelegte Normaltemperatur der Säure von 15°, bezogen auf Wasser von der Temperatur 4° als Einheit [1]). (Siehe die Tabelle auf S. 401 bis 403.)

Selbstverständlich ist die Tabelle (S. 401), wie alle ähnlichen, für ganz reine Säuren ausgearbeitet worden und kann für die immer verunreinigten technischen Säuren nicht genau stimmen. Bei Schwefelsäure und Salzsäure ist der Unterschied mit Ausnahme der stärksten Säure nicht groß, wohl aber bei der technischen Salpetersäure infolge ihres Gehaltes an niedrigeren (meist als Untersalpetersäure in Rechnung gestellten) Stickstoffoxyden. Man hatte wohl schon von verschiedenen Seiten (Loring Jackson und Wing (Chem. Ztg. **11**, Rep., 273; 1887) und R. Hirsch (Chem. Ztg. **12**, 911; 1888) auf diesen Einfluß der Untersalpetersäure auf das spezifische Gewicht aufmerksam gemacht, ohne jedoch einen Weg zur Abhilfe zu zeigen. Denn die von Hirsch (l. c.) gemachte Annahme, daß 1 Proz. HNO_3 einer Zunahme des Volumgewichtes um 0,01 entspreche, ist unstatthaft, wie Lunge und Marchlewski bewiesen haben (Zeitschr. für angew. Chem. **5**, 10; 1892). Ihre Beobachtungen zeigten für die praktisch wichtigste stärkste Säure folgendes Ergebnis:

[1]) Eine ausführliche Tabelle darüber gibt Fuchs, Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 747; 1898.

Spez. Gewicht der Ausgangssäure: 1.4960 bei $^{15}/_{4}{}^{0}$ im luftl. Raum.

N_2O_4 Proz.	Änderung des spez. Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 Proz.	Änderung des spez. Gew. durch N_2O_4
0.25	0.00050	6.75	0.04475
0.50	0.00075	7.00	0.04650
0.75	0.00150	7.25	0.04720
1.00	0.00300	7.50	0.05000
1.25	0.00475	7.75	0.05165
1.50	0.00675	8.00	0.05325
1.75	0.00775	8.25	0.05500
2.00	0.01050	8.50	0.05660
2.25	0.01250	8.75	0.05825
2.50	0.01425	9.00	0.06000
2.75	0.01625	9.25	0.06160
3.00	0.01800	9.50	0.06325
3.25	0.01985	9.75	0.06500
3.50	0.02165	10.00	0.06600
3.75	0.02350	10.25	0.06815
4.00	0.02525	10.50	0.06975
4.25	0.02690	10.75	0.07135
4.50	0.02875	11.00	0.07300
4.75	0.03050	11.25	0.07450
5.00	0.03225	11.50	0.07600
5.25	0.03365	11.75	0.07750
5.50	0.03600	12.00	0.07850
5.75	0.03775	12.25	0.08050
6.00	0.03950	12.50	0.08200
6.25	0.04175	12.75	0.08350
6.50	0.04300		

Folgendes Beispiel möge den Gebrauch dieser Tabellen bei gleichzeitigem Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure verdeutlichen. Man habe das spez. Gewicht einer 2,93 Proz. N_2O_4 enthaltenden Salpetersäure zu 1,4994 bei 20° festgestellt. Man ersieht sodann zunächst aus der Korrektionstabelle auf S. 403, welche auch bei etwas unter 13° und über 17° liegenden Temperaturen unbedenklich Verwendung finden kann, daß das spez. Gewicht bei 15° beträgt: 1,4994 + (0,0016 × 5) = 1,5074. Nach der obigen Tabelle ist von letzterem Gewichte für 2,93 Proz. (oder rund 3,00 Proz.) N_2O_4 abzuziehen 0,0180. Man hat also nach Beseitigung des Einflusses der Untersalpetersäure als spez. Gewicht der reinen Säure 1,5074 — 0,0180 = 1,4894. Für diese Zahl findet man in der großen Tabelle (S. 401 f.) die runde Ziffer 1,490, entsprechend einem Prozentgehalt von 89,56 NO_3H. Hätte man aber statt dessen ohne Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure direkt das auf 15° reduzierte Gewicht 1,5074 in der großen Tabelle

Tabelle der spezifischen Gewichte von Salpetersäuren bei 15° C, bezogen auf Wasser von 4°, nach Lunge und Rey, umgerechnet nach den neuesten Bestimmungen der Atomgewichte (N = 14.01).

NB. Diese Tabelle gilt nur für chemisch reine, auch von Untersalpetersäure freie Salpetersäure, nicht für Säuren des Handels.

Vol.-Gew. bei $\frac{15°}{4°}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade des Densimeters	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von			N_2O_5	HNO_3	Säure von		
					36° Bé.	40° Bé.	$48^1/_2$° Bé.			36° Bé.	40° Bé.	$48^1/_2$° Bé.
1.000	0	0	0.08	0.10	0.19	0.16	0.10	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001
1.005	0.7	0.5	0.85	1.00	1.89	1.61	1.03	0.008	0.010	0.019	0.016	0.010
1.010	1.4	1	1.62	1.90	3.60	3.07	1.95	0.016	0.019	0.036	0.031	0.019
1.015	2.1	1.5	2.39	2.80	5.30	4.52	2.87	0.024	0.028	0.053	0.045	0.029
1.020	2.7	2	3.17	3.70	7.01	5.98	3.79	0.033	0.038	0.072	0.061	0.039
1.025	3.4	2.5	3.94	4.60	8.71	7.43	4.72	0.040	0.047	0.089	0.076	0.048
1.030	4.1	3	4.71	5.50	10.42	8.88	5.64	0.049	0.057	0.108	0.092	0.058
1.035	4.7	3.5	5.47	6.38	12.08	10.30	6.54	0.057	0.066	0.125	0.107	0.068
1.040	5.4	4	6.22	7.26	13.75	11.72	7.45	0.064	0.075	0.142	0.121	0.077
1.045	6.0	4.5	6.97	8.13	15.40	13.13	8.34	0.073	0.085	0.161	0.137	0.087
1.050	6.7	5	7.71	8.99	17.03	14.52	9.22	0.081	0.094	0.178	0.152	0.096
1.055	7.4	5.5	8.43	9.84	18.64	15.89	10.09	0.089	0.104	0.197	0.168	0.107
1.060	8.0	6	9.14	10.67	20.22	17.24	10.95	0.097	0.113	0.214	0.183	0.116
1.065	8.7	6.5	9.86	11.50	21.79	18.59	11.81	0.105	0.122	0.232	0.198	0.126
1.070	9.4	7	10.56	12.32	23.35	19.91	12.65	0.113	0.132	0.250	0.213	0.135
1.075	10.0	7.5	11.26	13.14	24.90	21.24	13.49	0.121	0.141	0.268	0.228	0.145
1.080	10.6	8	11.95	13.94	26.42	22.53	14.31	0.129	0.151	0.285	0.243	0.155
1.085	11.2	8.5	12.63	14.73	27.91	23.80	15.12	0.137	0.160	0.303	0.258	0.164
1.090	11.9	9	13.30	15.52	29.41	25.08	15.93	0.145	0.169	0.320	0.273	0.174
1.095	12.4	9.5	13.98	16.31	30.91	26.35	16.74	0.153	0.179	0.338	0.289	0.183
1.100	13.0	10	14.66	17.10	32.40	27.63	17.55	0.161	0.188	0.356	0.304	0.193
1.105	13.6	10.5	15.33	17.88	33.88	28.89	18.35	0.169	0.198	0.374	0.319	0.203
1.110	14.2	11	15.99	18.66	35.36	30.15	19.15	0.177	0.207	0.392	0.335	0.213
1.115	14.9	11.5	16.66	19.44	36.84	31.41	19.95	0.186	0.217	0.411	0.350	0.222
1.120	15.4	12	17.33	20.22	38.32	32.67	20.75	0.194	0.226	0.429	0.366	0.232
1.125	16.0	12.5	17.99	20.99	39.78	33.91	21.54	0.202	0.236	0.448	0.381	0.242
1.130	16.5	13	18.65	21.76	41.24	35.16	22.33	0.211	0.246	0.466	0.397	0.252
1.135	17.1	13.5	19.31	22.53	42.69	36.40	23.12	0.219	0.256	0.485	0.413	0.262
1.140	17.7	14	19.97	23.30	44.15	37.65	23.91	0.228	0.266	0.503	0.429	0.273
1.145	18.3	14.5	20.63	24.07	45.61	38.89	24.70	0.236	0.276	0.522	0.445	0.283
1.150	18.8	15	21.28	24.83	47.05	40.12	25.48	0.245	0.286	0.541	0.461	0.293
1.155	19.3	15.5	21.93	25.59	48.49	41.35	26.26	0.253	0.296	0.560	0.478	0.303
1.160	19.8	16	22.59	26.35	49.93	42.57	27.04	0.262	0.306	0.579	0.494	0.314
1.165	20.3	16.5	23.24	27.11	51.37	43.80	27.82	0.271	0.316	0.598	0.510	0.324
1.170	20.9	17	23.89	27.87	52.81	45.03	28.59	0.280	0.326	0.618	0.527	0.335
1.175	21.4	17.5	24.53	28.62	54.23	46.24	29.36	0.288	0.336	0.637	0.543	0.345
1.180	22.0	18	25.17	29.37	55.66	47.45	30.14	0.297	0.347	0.657	0.560	0.356
1.185	22.5	18.5	25.82	30.12	57.08	48.67	30.91	0.306	0.357	0.676	0.577	0.366
1.190	23.0	19	26.46	30.87	58.50	49.86	31.68	0.315	0.367	0.696	0.593	0.377
1.195	23.5	19.5	27.08	31.60	59.88	51.06	32.43	0.324	0.378	0.716	0.610	0.388
1.200	24.0	20	27.72	32.34	61.28	52.25	33.19	0.333	0.388	0.735	0.627	0.398
1.205	24.5	20.5	28.34	33.07	62.67	53.43	33.94	0.341	0.398	0.755	0.644	0.409
1.210	25.0	21	28.97	33.80	64.05	54.61	34.68	0.351	0.409	0.775	0.661	0.420

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade des Densimeters	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von			N_2O_5	HNO_3	Säure von		
					36° Bé.	40° Bé.	$48^1/_2^0$ Bé.			36° Bé.	40° Bé.	$48^1/_2^0$ Bé.
1.215	25.5	21.5	29.59	34.53	65.43	55.79	35.43	0.360	0.420	0.795	0.678	0.430
1.220	26.0	22	30.22	35.26	66.82	56.97	36.18	0.369	0.430	0.815	0.695	0.441
1.225	26.4	22.5	30.86	36.01	68.24	58.18	36.95	0.378	0.441	0.836	0.713	0.453
1.230	26.9	23	31.51	36.76	69.66	59.40	37.72	0.388	0.452	0.857	0.731	0.464
1.235	27.4	23.5	32.15	37.51	71.08	60.61	38.49	0.397	0.463	0.878	0.749	0.475
1.240	27.9	24	32.80	38.27	72.52	61.84	39.27	0.407	0.475	0.899	0.767	0.487
1.245	28.4	24.5	33.45	39.03	73.96	63.06	40.05	0.416	0.486	0.921	0.785	0.499
1.250	28.8	25	34.11	39.80	75.42	64.31	40.84	0.426	0.498	0.943	0.804	0.511
1.255	29.3	25.5	34.76	40.56	76.86	65.54	41.62	0.436	0.509	0.965	0.823	0.522
1.260	29.7	26	35.42	41.32	78.30	66.76	42.40	0.446	0.521	0.987	0.841	0.534
1.265	30.2	26.5	36.07	42.08	79.74	67.99	43.18	0.456	0.532	1.009	0.860	0.546
1.270	30.6	27	36.73	42.85	81.20	69.24	43.97	0.466	0.544	1.031	0.879	0.558
1.275	31.1	27.5	37.39	43.62	82.66	70.48	44.76	0.477	0.556	1.054	0.899	0.571
1.280	31.5	28	38.05	44.39	84.12	71.73	45.55	0.487	0.568	1.077	0.918	0.583
1.285	32.0	28.5	38.71	45.16	85.57	72.97	46.34	0.497	0.580	1.100	0.938	0.595
1.290	32.4	29	39.37	45.93	87.04	74.21	47.13	0.508	0.592	1.123	0.957	0.608
1.295	32.8	29.5	40.03	46.70	88.50	75.46	47.92	0.518	0.605	1.146	0.977	0.621
1.300	33.3	30	40.69	47.47	89.96	76.70	48.71	0.529	0.617	1.169	0.997	0.633
1.305	33.7	30.5	41.35	48.24	91.41	77.94	49.50	0.540	0.630	1.193	1.017	0.646
1.310	34.2	31	42.04	49.05	92.95	79.25	50.33	0.551	0.643	1.218	1.038	0.659
1.315	34.6	31.5	42.74	49.88	94.52	80.59	51.19	0.562	0.656	1.243	1.060	0.673
1.320	35.0	32	43.45	50.69	96.06	81.90	52.02	0.574	0.669	1.268	1.081	0.687
1.325	35.4	32.5	44.15	51.51	97.61	83.23	52.86	0.585	0.683	1.293	1.103	0.700
1.330	35.8	33	44.86	52.34	99.18	84.57	53.71	0.597	0.696	1.319	1.125	0.714
1.3325	36.0	33.25	45.23	52.77	100.00	85.26	54.15	0.603	0.703	1.333	1.136	0.722
1.335	36.2	33.5	45.59	53.19	100.80	85.94	54.58	0.609	0.710	1.346	1.147	0.729
1.340	36.6	34	46.32	54.04	102.41	87.36	55.49	0.621	0.725	1.372	1.171	0.744
1.345	37.0	34.5	47.05	54.90	104.04	88.71	56.34	0.633	0.738	1.399	1.193	0.758
1.350	37.4	35	47.79	55.76	105.67	90.09	57.22	0.645	0.753	1.427	1.216	0.772
1.355	37.8	35.5	48.54	56.63	107.31	91.50	58.11	0.658	0.767	1.454	1.240	0.787
1.360	38.2	36	49.32	57.54	109.04	92.97	59.05	0.671	0.783	1.483	1.266	0.803
1.365	38.6	36.5	50.10	58.45	110.76	94.44	59.98	0.684	0.798	1.512	1.289	0.819
1.370	39.0	37	50.88	59.36	112.49	95.91	60.91	0.697	0.813	1.541	1.314	0.834
1.375	39.4	37.5	51.66	60.27	114.21	97.38	61.85	0.710	0.829	1.570	1.339	0.850
1.380	39.8	38	52.49	61.24	116.05	98.95	62.84	0.724	0.845	1.601	1.366	0.867
1.3833	40.0	38.33	53.05	61.89	117.28	100.00	63.51	0.734	0.856	1.622	1.383	0.879
1.385	40.1	38.5	53.32	62.21	117.89	100.52	63.84	0.738	0.862	1.633	1.392	0.884
1.390	40.5	39	54.17	63.20	119.76	102.11	64.85	0.753	0.878	1.665	1.419	0.901
1.395	40.8	39.5	55.04	64.22	121.70	103.76	65.90	0.768	0.896	1.698	1.447	0.919
1.400	41.2	40	55.94	65.27	123.69	105.46	66.98	0.783	0.914	1.732	1.476	0.938
1.405	41.6	40.5	56.89	66.37	125.77	107.23	68.11	0.799	0.932	1.767	1.507	0.957
1.410	42.0	41	57.83	67.47	127.86	109.01	69.24	0.815	0.951	1.803	1.537	0.976
1.415	42.3	41.5	58.80	68.60	130.00	110.84	70.40	0.832	0.971	1.840	1.568	0.996
1.420	42.7	42	59.80	69.77	132.21	112.73	71.60	0.849	0.991	1.877	1.601	1.017
1.425	43.1	42.5	60.81	70.95	134.45	114.63	72.81	0.867	1.011	1.916	1.633	1.038
1.430	43.4	43	61.83	72.14	136.71	116.56	74.03	0.884	1.032	1.955	1.667	1.059
1.435	43.8	43.5	62.86	73.35	139.00	118.51	75.27	0.902	1.053	1.995	1.701	1.080
1.440	44.1	44	63.97	74.64	141.44	120.60	76.59	0.921	1.075	2.037	1.737	1.103
1.445	44.4	44.5	65.09	75.94	143.91	122.70	77.93	0.941	1.097	2.079	1.773	1.126
1.450	44.8	45	66.20	77.24	146.37	124.80	79.26	0.960	1.120	2.122	1.810	1.149
1.455	45.1	45.5	67.33	78.56	148.87	126.93	80.62	0.980	1.143	2.166	1.847	1.173

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade des Densimeters	100 Gewichtsteile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von			N_2O_5	HNO_3	Säure von		
					36° Bé.	40° Bé.	$48\frac{1}{2}^0$ Bé.			36° Bé.	40° Bé.	$48\frac{1}{2}^0$ Bé.
1.460	45.4	46	68.51	79.94	151.49	129.16	82.03	1.000	1.167	2.212	1.886	1.198
1.465	45.8	46.5	69.74	81.38	154.22	131.49	83.51	1.022	1.192	2.259	1.926	1.223
1.470	46.1	47	71.01	82.86	157.02	133.88	85.03	1.044	1.218	2.308	1.968	1.250
1.475	46.4	47.5	72.34	84.41	159.96	136.38	86.62	1.067	1.245	2.359	2.012	1.278
1.480	46.8	48	73.71	86.01	162.99	138.97	88.26	1.091	1.273	2.412	2.057	1.306
1.485	47.1	48.5	75.13	87.66	166.12	141.63	89.95	1.116	1.302	2.467	2.103	1.336
1.490	47.4	49	76.75	89.56	169.72	144.70	91.90	1.144	1.334	2.529	2.156	1.369
1.495	47.8	49.5	78.47	91.56	173.51	147.93	93.96	1.173	1.369	2.594	2.212	1.405
1.500	48.1	50	80.59	94.04	178.21	151.94	96.50	1.209	1.410	2.673	2.279	1.448
1.501	—	—	81.03	94.55	179.17	152.76	97.02	1.216	1.419	2.689	2.293	1.456
1.502	—	—	81.46	95.03	180.08	153.54	97.52	1.224	1.427	2.705	2.306	1.465
1.503	—	—	81.85	95.50	180.97	154.30	98.00	1.230	1.435	2.720	2.319	1.473
1.504	—	—	82.24	95.95	181.83	155.03	98.46	1.237	1.443	2.735	2.332	1.481
1.505	48.4	50.5	82.57	96.34	182.56	155.66	98.86	1.243	1.450	2.749	2.343	1.488
1.506	—	—	82.88	96.71	183.27	156.25	99.24	1.248	1.456	2.760	2.353	1.495
1.507	—	—	83.20	97.08	183.97	156.85	99.62	1.254	1.463	2.772	2.364	1.501
1.508	48.5	—	83.52	97.45	184.67	157.45	100.00	1.259	1.470	2.785	2.374	1.508
1.509	—	—	83.81	97.79	185.31	158.00	100.35	1.265	1.476	2.796	2.384	1.514
1.510	48.7	51	84.03	98.05	185.80	158.42	100.62	1.269	1.481	2.806	2.392	1.519
1.511	—	—	84.22	98.27	186.22	158.77	100.84	1.273	1.485	2.814	2.399	1.524
1.512	—	—	84.40	98.48	186.62	159.11	101.06	1.276	1.489	2.822	2.406	1.528
1.513	—	—	84.57	98.68	187.00	159.44	101.26	1.280	1.493	2.829	2.412	1.532
1.514	—	—	84.72	98.85	187.32	159.71	101.44	1.283	1.497	2.836	2.418	1.536
1.515	49.0	51.5	84.86	99.02	187.64	159.99	101.61	1.286	1.500	2.843	2.424	1.539
1.516	—	—	84.98	99.16	187.91	160.21	101.76	1.288	1.503	2.849	2.429	1.543
1.517	—	—	85.09	99.29	188.15	160.42	101.89	1.291	1.506	2.854	2.434	1.546
1.518	—	—	85.20	99.41	188.38	160.62	102.01	1.293	1.509	2.860	2.438	1.549
1.519	—	—	85.29	99.52	188.59	160.79	102.12	1.296	1.513	2.867	2.444	1.552
1.520	49.4	52	85.38	99.62	188.78	160.96	102.23	1.298	1.514	2.869	2.447	1.554

Korrektion der beobachteten Volumgewichte für Temperaturen zwischen 13 und 17° C.

Volumgewicht	Korrektion für + 1°	Volumgewicht	Korrektion für + 1°
1·000—1·020	0·0001	1·281—1·310	0·0010
1·021—1·040	0·0002	1·311—1·350	0·0011
1·041—1·070	0·0003	1·351—1·365	0·0012
1·071—1·100	0·0004	1·366—1·400	0·0013
1·101—1·130	0·0005	1·401—1·435	0·0014
1·131—1·161	0·0006	1·436—1·490	0·0015
1·162—1·200	0·0007	1·491—1·500	0·0016
1·201—1·245	0·0008	1·501—1·520	0·0017
1·246—1·280	0·0009		

aufgesucht, so hätte man es gefunden in der Mitte zwischen 1,507 mit 97,08 Proz. HNO_3 und 1,508 mit 97,45 Proz. HNO_3, also entsprechend einem Gehalt von $\frac{(97{,}08 + 97{,}45) \cdot 4}{10} = 97{,}21$ Proz. Man hätte also statt des wirklichen Gehaltes von 89,56 Proz. einen solchen von 97,21 Proz. irrtümlich angenommen.

Bei Verwendung dieser stärksten Salpetersäure für Nitrierungszwecke pflegt man die gesamte N_2O_4 als unwirksam anzusehen, worauf der Gebrauch der Tabelle (S. 400) sich stützt. Für viele Fälle (besonders bei Mischung mit starker Schwefelsäure) ist es allerdings das Richtigere die Hälfte der Untersalpetersäure als wirksam anzunehmen nach der Formel: $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$. Man müßte dann den halben Abzug machen, für den eine besondere Tabelle anzufertigen wäre.

Lunge und Marchlewski (Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 330; 1892) haben auch noch mit zwei schwächeren Salpetersäuren (1,4509 und 1,4018 spez. Gew.), welche sich ebenfalls den im Handel vorkommenden Stärken anschließen, ähnliche Tabellen zur Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure aufstellen wollen, indessen — augenscheinlich wegen der teilweisen oder gänzlichen Umwandlung der Untersalpetersäure in Salpetersäure und salpetrige Säure (s. hierzu Saposchnikoff, Chem. Zentralbl. **1900**, II, 708; **1901**, II, 1330) — keine regelmäßigen Ergebnisse erzielt; noch weniger mit schwächeren Säuren.

Analytische Bestimmung der Untersalpetersäure. Die Ermittelung derselben in stärkster Salpetersäure wird zur Korrektur des direkt gefundenen spezifischen Gewichtes (siehe S. 400) wie folgt vorgenommen: Man läßt die Säure aus einer genau kalibrierten, in $^1/_{20}$ ccm geteilten Bürette, welche man mit Sicherheit auf 0,01 ccm ablesen kann, nach und nach in ein bestimmtes Volumen auf 40° erwärmter, etwa halbnormaler Permanganatlösung (15,803 g $KMnO_4$ im Liter) bis zum Verschwinden der Färbung einlaufen. Vor der Titration läßt man die Säure einige Zeit in der Bürette stehen, bis sie die (durch ein genaues Thermometer bestimmte) Zimmertemperatur angenommen hat, was sich durch Konstanz ihres Volumens in der Bürette kennzeichnet. Die Anzahl der ccm Säure, welche zur Entfärbung des Permanganats erforderlich war, mit dem der Zimmertemperatur entsprechenden Volumgewicht multipliziert, ergibt das Gewicht der verbrauchten Säure, woraus der Gehalt an N_2O_4 in derselben Weise berechnet wird, wie es bei der Prüfung der Nitrose (im Schwefelsäurebetrieb) beschrieben werden wird. Jedes ccm ½ N.-Permanganat entspricht 0,023005 g N_2O_4; also ist bei einem Verbrauche von n ccm Permanganat und m ccm der zu prüfenden Säure der Gehalt an $N_2O_4 = \frac{0{,}023005\ n}{m}$ Gramm pro ccm. Über die Berechnung der drei Stickstoffsäuren in einem Gemenge derselben vgl. später bei der Untersuchung der Schwefelsäure (S. 424).

Der Gesamtsäuregehalt wird trotz der nach S. 399 in diesem Falle besonders großen Unsicherheit in der Praxis meist nur durch das Aräometer bestimmt. Natürlich kann (und sollte in allen wichtigeren Fällen) man ihn auch durch Titrieren bestimmen, was bei schwach rauchenden Säuren ohne Schwierigkeit von statten geht, indem man sie entweder vorher verdünnt und dann einen Teil herauspipettiert oder, was sicherer ist, im konzentrierten Zustande mit der bei rauchender Schwefelsäure zu beschreibenden „Kugelhahnpipette" abwägt. Als vorteilhaft erweist sich auch hier das Arbeiten mit dem Einlaufrohr (s. bei „Kugelhahnpipette"). Beim Titrieren muß man beachten, was S. 84 f. über die Zerstörung des Methylorange durch salpetrige Säure gesagt ist. Bei stark rauchenden roten Säuren gibt selbst das Abwägen in der Kugelhahnpipette keine genügenden Resultate, weil die aus der Säure fortwährend aufsteigenden und in die Kugel eindringenden Dämpfe nicht ohne Verlust an Stickoxyden auszuwaschen sind. Zweckmäßig verfährt man dann nach Lunge und Marchlewski wie folgt: 10 ccm der Säure werden (am besten aus einer Bürette) langsam in eiskaltes Wasser tropfen gelassen, auf 100 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Teil zur Titrierung verwendet, wobei eine aufs genaueste eingestellte Natronlauge zur Anwendung zu gelangen hat.

Ein etwas umständlicherer, aber dafür genauerer Weg ist der, die gekühlte Säure in eine schwach erwärmte gewogene Glaskugel mit Spitze einsaugen zu lassen, diese dann zuzuschmelzen, wobei man die Kugel vorteilhaft in eine Kältemischung taucht. Die gewogene, mit rauchender Säure gefüllte Kugel zerbricht man durch Schütteln in einer mit Wasser teilweise gefüllten Glasstöpselflasche, die einige große Glasperlen zur Erleichterung des Zertrümmerns der Kugel enthält. Die wässerige Lösung wird mit Lauge titriert.

Man kann natürlich den Gehalt an beiden Säuren des Stickstoffs auch durch das Nitrometer ermitteln, wobei man, da eine größere Menge von Stickoxyd zu messen ist, das Kugelnitrometer (Fig. 48, S. 161) anwenden und ganz in derselben Weise wie bei der Analyse von Salpeter, S. 383, verfahren muß, indem man 1 ccm der Säure aus einer ganz genauen Pipette in das Nitrometer einfließen läßt und 10 ccm konz. Schwefelsäure dazu setzt. Aber diese Methode wird man nur anwenden, wenn gleichzeitig viel Schwefelsäure usw. vorhanden ist, also bei Misch- und Abfallsäuren, S. 407. Berechnung s. S. 406.

Sonstige Prüfung. 1. Fester Rückstand, größtenteils schwefelsaures Natron, mit wenig Eisenoxyd usw., wird bestimmt durch Abrauchen von 50 ccm an einem vor Staub geschützten Orte bis zur Trockne, Glühen und Wägen.

Merck (Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 1905) schreibt für Acidum nitricum puriss. 1.20 vor: 10 ccm Salpetersäure sollen nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

2. Schwefelsäure. a) Qualitative Prüfung auf solche nach Merck: 10 ccm Salpetersäure werden mit 90 ccm Wasser verdünnt

Tabelle zur Umrechnung der bei der nitrometrischen Analyse gefundenen ccm Stickoxyd auf Salpetersäuren verschiedener Stärke.

ccm NO	HNO_3 in g	HNO_3 40° Bé. in g	HNO_3 36° Bé. in g
1	0·002 814	0·004 547	0·005 333
2	0·005 629	0·009 094	0·010 666
3	0·008 443	0·013 642	0·015 999
4	0·011 257	0·018 189	0·021 332
5	0·014 072	0·022 736	0·026 666
6	0·016 886	0·027 283	0·031 999
7	0·019 700	0·031 830	0·037 332
8	0·022 514	0·036 378	0·042 665
9	0·025 329	0·040 925	0·047 998

und mit Baryumchloridlösung versetzt; nach 12 stündigem Stehen soll eine Abscheidung von Baryumsulfat nicht erfolgt sein. — Man hat sich bei dieser Prüfung zu vergegenwärtigen, daß die Gegenwart von starker Salpetersäure oder von viel Chlorammonium die Schwefelsäurereaktion beeinträchtigt; man muß deshalb die Salpetersäure entweder durch Abdampfen zum allergrößten Teil entfernen oder durch nahezu vollständiges Neutralisieren der nicht abgedampften Flüssigkeit mit chemisch reiner Soda unschädlich machen.

b) Quantitative Bestimmung: Man sättigt beinahe vollständig mit reiner Soda und fällt heiß tropfenweise mit Chlorbaryum. Wenn die Säure einen merklichen festen Rückstand hinterläßt, so besteht dieser meist aus schwefelsaurem Natron, was man berücksichtigen muß.

Halogenwasserstoffsäuren (qualitativ nach Merck): 10 ccm Salpetersäure, mit 90 ccm Wasser verdünnt, sollen durch Silbernitrat nicht verändert werden.

Quantitativ: Man neutralisiert mit chemisch reiner Soda (ganz schwach alkalische Reaktion schadet nichts) und titriert mit Silberlösung (S. 149).

3. Schwermetalle und Erden (nach Merck): 20 ccm Salpetersäure werden mit 80 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Zufügen von einigen Tropfen Schwefelammonium und Ammoniumoxalatlösung soll weder eine dunkle Farbe noch eine Trübung entstehen.

4. Eisen wird qualitativ in der vorher verdünnten Säure durch Rhodankalium gefunden, quantitativ durch Übersättigen der Säure mit Ammoniak und längeres Erwärmen gefällt und unter Anwendung eines aschenfreien Filters bestimmt.

Spuren von Eisen bestimmt man am besten auf kolorimetrischem Wege durch Rhodankalium, wofür Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 9, 3; 1896) genaue Anleitung gibt; vgl. darüber später bei der Prüfung der Schwefelsäure.

5. Jodsäure und Jod (nach Merck). Werden 5 ccm Salpetersäure mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit einem Stückchen Zink versetzt, so darf eine zugesetzte kleine Menge von Chloroform nach dem Schütteln nicht violett gefärbt werden. — Bruining (Pharm. Weekblad **40**, 969; 1903) reduziert die Jodsäure mit Ferrosulfat.

Bezüglich des Nachweises von Jod in der Salpetersäure bemerkt Krauch (Prüfung der Reagentien, 3. Aufl.), daß bei $^1/_{200}$ Proz. Jodgehalt die Salpetersäure gelblich gefärbt sein würde (die gelbe Farbe kann auch durch Chlorverbindungen bedingt sein und ist gewöhnlich auf einen Gehalt an Untersalpetersäure zurückzuführen), und daß der Jodgehalt durch Schütteln mit Chloroform erkannt werden kann (Biltz). Gewöhnlich wird aber das Jod nicht als solches, sondern als Jodsäure in der Salpetersäure aufgelöst sein. Es werden die Jodsauerstoffverbindungen und zugleich das Jod dadurch erkannt, daß man zu der verdünnten Säure vorsichtig eine sehr verdünnte Lösung von schwefliger Säure oder wenige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser gibt und das hierdurch in Freiheit gesetzte Jod durch Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister nachweist. Jeder Überschuß von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff macht die Reaktion verschwinden.

Nach der Pharm.-Kommission des deutschen Apotheker-Vereins (Arch. Pharm. **1887**, 93) schüttelt man zur Prüfung auf Jod und Jodsäure die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform, wobei letzteres nicht violett gefärbt werden darf, auch nicht nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchens Zink.

Nach Beckurts (Fischers Jahresb. **1886**, 305) ist die empfindlichste Nachweisung von Jod in Salpetersäure: Kochen von 1 ccm zur Entfernung von niedrigeren Oxyden und Oxydation alles Jods zu Jodsäure, Zusatz von 1 ccm ausgekochten Wassers und dann einiger Tropfen einer Lösung von Jodkalium und Stärke in luftfreiem Wasser, worauf eine Bläuung Jod in der ursprünglichen Lösung anzeigt. (Gegenversuch mit dem Jodkalium und reiner Säure unbedingt nötig.)

Für die Prüfung anderer Salpetersäuren als vom spez. Gew. 1.2 schlägt Merck die gleichen Methoden vor, nur empfiehlt er statt 10 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1.2)

13	ccm	Acid. nitr. puriss.	. . . .	spez. Gew.	1.153
7.5	-	- - -	. . . .	,,	1.3
5	-	- - fumans pur.	. . .	,,	1.486—1.500

anzuwenden.

Anhang.

Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren (Gemengen von Schwefelsäure, Salpetersäure usw.).

Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure werden in den Säurefabriken hergestellt, um sie für Nitrierungszwecke an Teerfarben- und Sprengstoffabriken zu liefern. Andererseits kommen aus solchen

Fabriken Abfallsäuren, die neben den ursprünglichen Komponenten (von denen natürlich die Salpetersäure zum großen Teile verschwunden ist) viel salpetrige Säure und organische Bestandteile enthalten; die letzteren nicht gerade in erheblicher Menge. Diejenigen Abfallsäuren, welche große Mengen organischer Bestandteile enthalten und dadurch teerige Beschaffenheit angenommen haben, wie die Reinigungssäuren von der Benzol- und Mineralölfabrikation, werden hier nicht berücksichtigt. Diese letzteren enthalten keine Salpetersäure und können durch Verdünnung ihres „Teers" fast vollständig beraubt werden (er besteht großenteils aus Pyridinbasen, kondensierten Kohlenwasserstoffen usw.).

Nach Guttmann enthält die Abfallsäure im Durchschnitt Folgendes:

	Vom Nitroglycerin	Von Nitrocellulose	Von Nitrobenzol, Pikrinsäure usw.
HNO_3 . .	10	10	1
H_2SO_4 . .	70	80	65
H_2O . .	20	10	34
	100	100	100

Auf niedere Stickstoffoxyde und organische Bestandteile ist hier keine Rücksicht genommen.

Die Analyse von Mischsäuren wird in folgender Weise vorgenommen (Lunge und Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1681; 1905, Chem.-Ztg. **31**, 485; 1907; s. hierzu Mihr, ebenda **31**, 324, 340; 1907):

1. Bestimmung der Gesamtacidität: Man titriert ca. 1 g (bei Verwendung von N.-Natronlauge) resp. 0,2 g (bei $^1/_5$ N.-Lauge), abgewogen in einer Kugelhahnpipette (s. d. und die Verwendung des „Einlaufrohres") mit Lauge und Methylorange. Man setzt den Indikator entweder erst gegen Schluß zu (bzw. erneuert den zerstörten Indikator) oder setzt einen Überschuß von Natronlauge, dann erst Methylorange zu und titriert mit Säure zurück.

2. Salpetrige Säure bestimmt man durch Einlaufenlassen der Säure in eine abgemessene Menge stark verdünnter und erwärmter $^1/_2$ N.-Permanganatlösung. (Genaueres im nächsten Abschnitt bei Prüfung der nitrosen Schwefelsäure, auch S. 404). Sie kann als HNO_2 oder N_2O_3 oder auch als Untersalpetersäure, N_2O_4, berechnet werden: jedes ccm des Halbnormalpermanganats zeigt 0,023005 g N_2O_4 resp. 0,095025 g N_2O_3 an; wenn also x die ccm des angewendeten Permanganats, y die ccm der zu dessen Entfärbung verbrauchten Säure, s das spezifische Gewicht derselben bedeutet, so ist $N_2O_4 = \frac{23\,x}{y}$ in g pro Liter der Säure oder $\frac{2{,}3\,x}{y\,s}$ der Gehalt der Säure an N_2O_4 in Gewichtsprozenten, resp. $N_2O_3 = \frac{95{,}025\,x}{y}$ in g pro Liter oder $\frac{9{,}5025\,x}{y\,s}$ in Gewichtsprozenten.

3. Stickstoffsäuren insgesamt werden durch das Nitrometer bzw. Gasvolumeter (s. S. 156 und 166) bestimmt, indem man aus der Kugelhahnpipette die Mischsäure in ca. 5 ccm konz. Schwefelsäure tropft, um Verluste durch zu starkes Rauchen zu vermeiden. Von dem gefundenen Stickoxyd wird das der nach Nr. 2 gefundenen salpetrigen Säure entsprechende NO abgezogen, der Rest auf Salpetersäure berechnet.

4. Schwefelsäure findet man durch Abzug der nach Nr. 3 gefundenen Stickstoffsäuren von der nach Nr. 1 bestimmten Gesamtacidität.

Sind pro 1 g Mischsäure a ccm $^1/_1$ N.-NaOH (resp. a_1 ccm $^1/_5$ N.-NaOH), b ccm NO (reduziert auf 0° und 760 ccm) und c ccm $^1/_2$ N.-$KMnO_4$ gefunden worden, so berechnet man den Gehalt der einzelnen Komponenten in Gewichtsprozenten nach folgenden Formeln:

H_2SO_4 (bei Titration mit $^1/_1$ N.-NaOH) $= 4{,}904 \times a - 0{,}219 \times b$	$H_2SO_4 = 4{,}904 \times a - 0{,}219 \times b$
H_2SO_4 (bei Titration mit $^1/_5$ N.-NaOH) $= 0{,}9808 \times a_1 - 0{,}219 \times b$	H_2SO_4 (bei Titration mit $^1/_5$ - NaOH) $= 0{,}9808 \times a_1 - 0{,}219 \times b$
$HNO_3 = 0{,}28144 \times b - 3{,}149 \times c$	$HNO_3 = 0{,}28144 \times b - 1{,}5745 \times c$
$N_2O_1 = 2{,}30 \times c$	$N_2O_3 = 0{,}9503 \times c$
$H_2O = 100 - (H_2SO_4 + HNO_3 + N_2O_1)$	$H_2O = 100 - (H_2SO_4 + HNO_3 + N_2O_3)$

In vielen Säurefabriken wird nach der sog. Griesheimer Abrauchmethode die Zusammensetzung der Misch- und Abfallsäuren bestimmt. Es wird hier nicht, wie nach Lunge und Berl der Gehalt des wertvolleren Bestandteils der Mischsäure, der Salpetersäure, direkt, sondern indirekt bestimmt durch Ermittlung der Gesamtacidität nach 1), der salpetrigen Säure nach 2) und der Schwefelsäure durch Abrauchen nach 5). Die Salpetersäure ergibt sich dann aus der Differenz der Gesamtacidität und der Summe der nach 2 und 5 ermittelten Bestandteile.

5. Schwefelsäure (direkte Bestimmung): Man wägt 2—3 g Mischsäure in einer Kugelhahnpipette (vgl. bei rauchender Schwefelsäure) ab, läßt sie in eine kleine Porzellanschale, mit 25 ccm Wasser gefüllt, laufen und erhitzt $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbad (zur Zerstörung aller Nitrosylschwefelsäure), bis selbst beim Umschwenken kein salpetriger Geruch mehr wahrzunehmen ist. Die Austreibung der Salpetersäure wird befördert, wenn man hin und wieder vorsichtig auf die Säure bläst, die Schale umschwenkt und das verdampfte Wasser ersetzt, kann aber leicht zu größeren Verlusten Anlaß geben. Man titriert mit N.- oder $^1/_2$ N.-Natron und Methylorange direkt in der Schale, was jetzt nur Schwefelsäure anzeigt.

Die Abrauchmethode gibt keine absolut zuverlässigen Zahlen, und ist durchaus nicht anwendbar bei Abfallsäuren, welche, wie z. B. bei der Herstellung von Pikrinsäure, Reste von dieser oder in anderen Fällen Oxalsäure, Zuckersäure oder andere organische Säuren enthalten. Bei der nitrometrischen Analyse von Abfallsäuren der Nitrocellulosefabrikation ist die suspendierte Nitrocellulose vor der Bestimmung durch Absitzenlassen und Filtrieren zu entfernen. Bei Schiedsanalysen ist nach Lunge und Berl der Nitrometermethode der Vorzug vor der Abrauchmethode zu geben.

Andere Methoden: Busch und Schneider (Zeitschr. f. d. ges. Schießwes. **1**, 232; 1906) empfehlen die Nitronmethode (S. 390) zur Untersuchung von Misch- und Abfallsäuren (s. hierzu Lunge und Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1681; 1905). Telle (Chem. Zentr.-Bl. **1906**, II, 277) empfiehlt die Wildensteinsche Titrationsmethode (S. 332) zur Bestimmung der Schwefelsäure in der Abfallsäure der Nitrocellulosefabrikation, nach Entfernung der Stickstoffverbindungen durch Erhitzen im Ölbade auf 130° und Zusatz von gesättigter Salmiaklösung.

Über Untersuchung von Nitriersäure für Kunstseide vgl. man Coffeti und Maderna (Chem.-Ztg. **31**, 520; 1907).

Schwefelsäurefabrikation.

Ausgangsmaterialien.

Diese sind sämtlich schon behandelt worden: Schwefel (S. 312). Gasschwefel (S. 320), Schwefelkies (S. 322), Zinkblende (S. 345), Chilisalpeter (S. 374), Salpetersäure (S. 398).

Betriebskontrolle.

Man beobachtet beim Bleikammerbetriebe eine ganze Anzahl von Faktoren, welche für den regelmäßigen und günstigen Verlauf des Prozesses zusammenwirken müssen, nämlich die Temperatur an verschiedenen Stellen des Systems, die Farbe der Kammergase, die Zugverhältnisse, die Stärke der Tropf- und Bodensäure, der Gay-Lussac- und Gloversäure (auch die Temperatur der letzteren), den Gehalt der Säuren an Stickstoffoxyden, die Zusammensetzung der Gase usw.

Über graphische Darstellung des Bleikammerbetriebs vgl. man Colemann (Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 1201; 1906).

Es ist nicht Sache dieses Werkes, die dabei zu beachtenden Regeln und die daraus zu ziehenden Schlüsse ausführlich zu erörtern; man findet dies im 7. Kapitel von Lunges Handbuch der Sodaindustrie, 3. Aufl., I, 599 ff. Hier sind nur die dabei in Anwendung kommenden Untersuchungsmethoden, soweit sie dem Chemiker obliegen, zu beschreiben.

Untersuchung der Gase.

Wir haben zu unterscheiden: Eintrittsgase, Kammergase von verschiedenen Stellen des Systems und Austrittsgase hinter dem Gay-Lussacturm.

Die Untersuchung der Eintrittsgase (Röstgase von den Schwefel-, Pyrit-, Blendeöfen) ist bei der Erzeugung der schwefligen Säure beschrieben worden (S. 363). Sie erstreckt sich also nur auf die Bestimmung des Schwefeldioxyds und Schwefeltrioxyds. Bei Röstgasen aus Schwefel soll der Gehalt an SO_2 bis zu 11.0, bei Pyriten bis zu 8.0 Vol.-Proz. betragen. Die Bestimmung des Sauerstoffs daneben vorzunehmen, ist unnötig, da dieser im bestimmten Verhältnisse zu den Säuren des Schwefels stehen muß.

Die Untersuchung der Kammergase erfolgt meist nur durch Beobachtung ihrer Farbe (vor allem im hinteren Teile des Systems und am Ausgange), der Temperatur (vermittelst an verschiedenen Stellen der Kammerwand eingelassener Thermometer) und Messung des Druckes, unter dem sie stehen, wozu die S. 194 ff. beschriebenen Manometer und Anemometer dienen, der aber oft nur in ganz roher Weise durch Lüften von Stopfen oder hydraulisch abgesperrten Glocken beobachtet wird.

Eine chemische Analyse der Kammergase wurde bisher in der Regel nicht vorgenommen; durch die Abänderung der Reich'schen Methode durch Raschig (S. 367) ist diese bezüglich der Ermittlung des Gehaltes der Kammergase an Schwefeldioxyd und nitrosen Gasen zu einer leicht und rasch durchführbaren technischen Methode ausgestaltet worden, welche für die Betriebsführung wertvoll zu werden verspricht. Für genauere Untersuchungen sei auf die von Lunge und Naef angewendeten Methoden verwiesen (Chem. Ind. **7**, 5; 1884; s. hierzu Trautz, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 526; 1904).

Untersuchung der Austrittsgase aus dem Gay-Lussacturm. Diese Gase werden in erster Linie auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht, was einer der wichtigsten Faktoren für Regelung des Betriebs im ganzen und für diejenige der Schieberstellung im Austrittsrohre im besonderen ist. In den nichtenglischen Fabriken begnügt man sich oft mit dieser Bestimmung, während in den englischen und jetzt auch in Deutschland infolge der gesetzlichen Vorschriften die Endgase auch auf ihren Säuregehalt untersucht werden müssen.

1. Bestimmung des Sauerstoffs. Man absorbiert den Sauerstoff aus dem Gase und bestimmt ihn durch die Volumverminderung. Zur Absorption dient in der Praxis entweder eine alkalische Lösung von Pyrogallol, welche aber sehr häufig erneuert werden muß und dadurch Mühe und Kosten verursacht, oder viel besser feuchter Phosphor in ganz dünnen Stengelchen, mit dem man

viele Hunderte von Analysen hintereinander vornehmen kann. Nur ist zu beachten, daß der Phosphor bei Temperaturen unter 16° auf den Sauerstoff nicht einwirkt; wenn also die Bestimmung an einem kälteren Orte vorgenommen werden muß, so muß das Absorptionsgefäß in passender Weise etwas erwärmt werden (s. a. S. 240).

Da das Wasser auch die Säuren aufnehmen würde, so muß das Gas vor Absorption des Sauerstoffs durch Kalilauge streichen.

Wenn man nur, wie dies das Gewöhnlichste ist, im Laufe des Tages mehrmals Einzelproben machen will, so braucht man keinen Aspirator anzuwenden; es genügt, dazu die Gasbürette selbst zu verwenden, in die man 3—4 mal hintereinander aus der dazu bestimmten Öffnung im Gasabzugsrohre oder sonst woher Gas ansaugt und wieder ausstößt, worauf man annehmen kann, daß man nun das Gas aus dem Innern des Austrittsrohres in die Bürette bekommen hat, und zur Analyse desselben schreitet.

Sehr empfehlenswert ist es allerdings, daneben noch eine Dauerprobe zu machen, d. h. während des ganzen Tages und der Nacht das Gas langsam in ein Gefäß abzusaugen, aus dem man dann eine Probe zur Analyse entnimmt. Hierzu kann man einen beliebigen Aspirator aus Holz oder auch aus Metall verwenden, wenn man vorher die Säuren aus dem Gase entfernt. Dazu kann also z. B. ganz vorzüglich der weiter unten für die Bestimmung der Säuren selbst beschriebene Apparat dienen. Sonst kann man aber auch einfachere Vorrichtungen anwenden; nur müssen sie gestatten, in 24 Stunden mindestens 10 Liter anzusaugen und zu messen, um eine brauchbare Durchschnittsprobe zu erhalten.

Die Beschreibung und Abbildung eines sehr guten Apparates von Strype zur Untersuchung der Endgase findet sich in Lunges Sodaindustrie, 3. Aufl., I, 652. Die von Davis (Chem. News **41**, 188; 1880), Lovett (Journ. Soc. Chem. Ind. **1**, 210; 1882) und Pringle (ebenda **2**, 53; 1883) beschriebenen Apparate besitzen keinen besonderen Wert.

Die Bestimmung des Sauerstoffs erfolgt am besten durch feuchten Phosphor in einem Orsat-Apparate (S. 253) mit zwei Absorptionsgefäßen, von denen das erste mit Kalilauge zur Entfernung der sauren Gase, das zweite mit sehr dünnen Stengelchen von Phosphor gefüllt ist. Die Manipulation ist ganz dieselbe wie bei den Analysen der Rauchgase (S. 254).

Von anderen Apparaten sei angeführt der von Cl. Winkler abgeänderte Lindemannsche Apparat (Winkler, Techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 106), Fig. 139. Die Meßröhre *A* trägt oben einen Dreiweghahn; sie hält 100 ccm, wovon die untersten 25 ccm in dem zylindrischen Teile enthalten sind, der in $^1/_{10}$ ccm geteilt ist. *B* ist das mit dünnen Phosphorstengelchen gefüllte Absorptionsgefäß, *C* die Niveauflasche. Die Handhabung ist genau wie beim Orsat-Apparat, von dem in der Tat der vorliegende nur ein Abschnitt ist.

Der Apparat von M. Liebig (Post, Chem.-techn. Analyse, 2. Aufl., I, 700) arbeitet mit Pyrogallol-Kali; man saugt das Gas vermittelst eines Kautschukbeutels in eine 50 ccm-Pipette und drückt es aus dieser durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch in ein graduiertes Meßrohr.

2. Untersuchung auf Säuren. Will man das noch vorhandene SO_2 ermitteln, so läßt sich dies nach der von Raschig modifizierten Reichschen Methode (S. 367) tun oder man saugt eine bestimmtes Volumen der Austrittsgase durch Sodalösung und gießt letztere nach starker Verdünnung mit Wasser in Chlor- oder Bromwasser. Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird erwärmt und mit Chlorbaryum gefällt. Je 1 g schwefelsaurer Baryt entspricht 93,77 ccm trockenem Schwefeldioxyd (bei 0° und 760 mm, die beobachtete Dichte zugrunde gelegt).

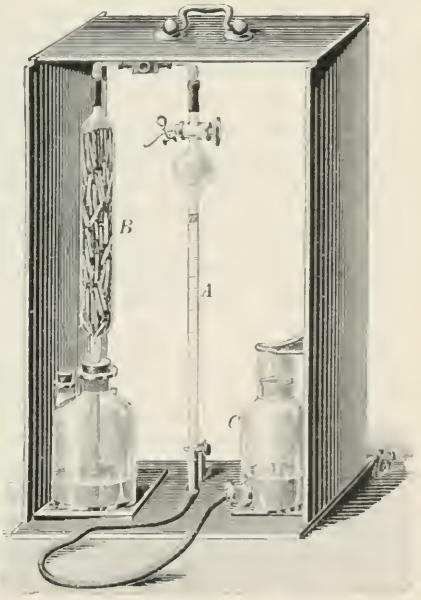


Fig. 139.

Für eine vollständige Untersuchung dienen die folgenden Vorschriften. Man bestimmt die Säuren des Schwefels einerseits, sowie diejenigen des Stickstoffs andererseits alle zusammen, gleichviel auf welcher Oxydationsstufe sie stehen; entweder nach der modifizierten Reichschen Methode (S. 367) oder nach folgenden Vorschriften die im wesentlichen mit den 1878 von dem Verein englischer Sodafabrikanten erlassenen übereinstimmen, jedoch in einigen analytischen Einzelheiten verbessert und für die deutschen Verhältnisse modifiziert sind.

Man saugt kontinuierlich ein wenig von dem aus dem Gay-Lussacturm austretenden Gase mittels irgend eines konstant wirkenden Aspirators ab, und zwar in 24 Stunden mindestens $^1/_2$ cbm (in England 24 Kubikfuß = 0,68 cbm). Das abgesaugte Volumen V muß man hinreichend genau messen können, z. B. durch Eichung des Aspirators oder mittels eines Gaszählers; es wird mittels der Tabellen V und VI oder VII auf 0° und 760 mm reduziert und heißt nun V^1. Um praktische Vergleichungen zu ermöglichen, gibt man bei den Berichten die Anzahl von Kubikmetern Kammerraum für jedes in 24 Stunden verbrannte und in die Kammern gelangende Kilogramm Schwefel an (berechnet nach wöchentlichem Durchschnitt); ferner die Entfernung des Probierloches von dem Punkte, wo die Gase den

Turm verlassen. Das Gas wird durch vier Absorptionsflaschen gesaugt, von denen jede 100 ccm Flüssigkeit enthält, die eine mindestens 75 mm hohe Säule bilden soll. Die Öffnung der Einlaßröhren darf nicht über $^1/_2$ mm betragen (durch einen Normaldraht zu messen). Die drei ersten Flaschen enthalten je 100 ccm salpeterfreies Normalnatron (31 g Na_2O pro Liter), die vierte 100 ccm destilliertes Wasser. Die Gase werden untersucht 1. auf Gesamtacidität (gemessen als SO_3), 2. Schwefel, 3. Stickstoff in Form von Säuren, letztere beide gemessen in Gramm pro Kubikmeter des Gases (reduziert auf 0^0 und 760 mm). Man verfährt wie folgt:

Man vereinigt den Inhalt der vier Flaschen, spült mit wenig Wasser nach und teilt das Ganze in drei Teile, wovon der dritte nur zur Reserve dient. Das erste Drittel wird mit Normalschwefelsäure (49,043 g H_2SO_4 in 1 l) oder Normalsalzsäure zurücktitriert und dadurch der Gesamtgehalt an Säuren: SO_2, H_2SO_4, N_2O_3, HNO_3, gemessen; die verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelsäure nennt man x. Das zweite Drittel wird allmählich in eine warme, mit viel reiner Schwefelsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kali gegossen, von dem noch ein kleiner Überschuß bleiben soll, den man durch einige Tropfen Schwefligsäurelösung so weit wegnimmt, daß nur eine schwache Rosafärbung bleibt. Jetzt sind alle Stickstoffsäuren als Salpetersäure vorhanden, ohne daß überschüssige SO_2 da wäre. Man bestimmt die Salpetersäure durch ihre Wirkung auf Eisenvitriol. Hierzu bringt man in einen Kolben 25 ccm einer Lösung, welche im Liter 100 g kryst. Eisenvitriol und 100 g reine Schwefelsäure enthält, setzt noch 20—25 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure zu und läßt erkalten, worauf man das mit Permanganat usw. behandelte Gemisch zusetzt. Durch den Stopfen der Flasche gehen zwei Röhren, von denen die eine mit einem konstant wirkenden Kohlensäureapparate verbunden, die andere durch etwas Wasser abgeschlossen ist. Man verdrängt die Luft durch CO_2 und erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit, welche sich zuerst durch sulfonitronsaures Eisen dunkel färbt, vollkommen hellgelb geworden ist. Dies kann $^1/_4$—1 Stunde dauern, je nach der Menge der Salpetersäure und der zugesetzten Schwefelsäure. Das nicht durch die Salpetersäure oxydierte Eisenoxydul wird zurücktitriert mittels einer Halbnormal-Permanganatlösung, d. i. einer solchen, welche pro Kubikzentimeter 0,004 g Sauerstoff abgibt (Bereitung und Prüfung derselben S. 123 ff.); die verbrauchten Kubikzentimeter desselben heißen y. Da der Titer der oben erwähnten Eisenvitriollösung sich ziemlich schnell ändert, so muß man sie jeden Tag mit der Permanganatlösung vergleichen, indem man 25 ccm mit derselben Pipette entnimmt, welche für den beschriebenen Apparat dient, und diese mit dem Permanganat titriert; die bei dieser Titerstellung verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat heißen z. Man findet nun die gesuchten Größen aus den ermittelten Zahlen x, y und z durch folgende Gleichungen:

a) Gesamtaciditä t, ausgedrückt in g SO_3 pro Kubikmeter $= \frac{0{,}120\,(100-x)}{V^1}$.

b) Schwefel in g pro Kubikmeter $= \frac{0{,}008\,(600-6x-z\times y)}{V^1}$

c) Stickstoff in g pro Kubikmeter $= \frac{0{,}007\,(z-y)}{V^1}$.

Trautz (Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 526; 1904) bemerkt zu dieser Methode, daß infolge der Einwirkung von Sauerstoff und Schwefeldioxyd auf die stark alkalische Nitrat- und Nitritlösung Sulfate, Sulfite, Salze von Schwefelstickstoffsäuren und Stickoxydul gebildet werden; infolge davon findet man zu wenig Stickstoffoxyde, eine ungenaue Zahl für Gesamtsäure und zuviel Stickstoff (dies infolge Oxydation des Natriumsulfits).

Für die meisten Fälle kann man sich mit einer einfachen Bestimmung der Gesamtaciditä t begnügen und diese dann mit Zehntel-Normalnatron und Phenolphtalein entweder nach Lunge in dem S. 368 beschriebenen Apparate oder in der unten beschriebenen Zehnkugelröhre vornehmen. (In England ist die erlaubte Maximalgrenze 4 Grains pro Kubikfuß = 9,15 g SO_3 pro cbm des Kamingases; in Deutschland bei Austrittsgasen von Schwefelkies 5 g, bei Blende 8 g, alle Säuren berechnet als SO_3.)

Die englischen Alkaliinspektoren bedienen sich neuerdings zur Absorption der Säuren eines Gemisches von 1 Vol. ½ N.-Alkalilauge und 10 Vol. neutralisierten Wasserstoffsuperoxyds, da bei Anwendung von Alkali allein wie oben bemerkt, störende Nebenreaktionen zwischen Sulfiten und Nitriten vorkommen (Carpenter und Linder, Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 1490; 1902).

Watson (Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 1279; 1903) weist nach, daß man die höchsten Säurezahlen bekommt, wenn die ersten Absorptionsgefäße mit Wasserstoffsuperoxyd allein, die weiteren mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd beschickt werden, und führt dies auf Zersetzung gewisser stickstoffhaltiger Verbindungen durch Wasserstoffsuperoxyd zurück, welche nur von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd aufgenommen werden.

Über die Untersuchung der Endgase mittels Metanilgelbpapier sei auf S. 102 verwiesen.

3. Stickoxyd kann immer noch in den Austrittsgasen enthalten sein, auch wenn sie durch die Absorptionsflaschen gegangen sind. Will man es bestimmen, so schaltet man zwischen der letzten Flasche des in vorigem Abschnitte beschriebenen Apparates und dem Aspirator ein Zehnkugel-Absorptionsrohr, Fig. 140, ein. Man füllt es mit 30 ccm Halbnormal-Permanganat und setzt 1 ccm Schwefelsäure von 1,25 spez. Gewicht zu. Nachdem das Gas 24 Stunden durchgegangen ist, entleert man die Röhre und spült nach. Man setzt jetzt 50 ccm Eisenvitriol-

lösung zu (deren Titer nach dem vorigen Abschnitte = 2 z ccm Permanganat ist) und titriert die dadurch entfärbte Flüssigkeit mit Permanganatlösung, bis wieder Rosafarbe eintritt; die verbrauchten ccm des letzteren heißen u. Das Stickoxyd hat nun verbraucht (30 + u — 2 z) ccm Halbnormal-Permanganat, entsprechend Stickstoff in Gramm pro Kubikmeter des durch den Aspirator angezeigten Gasvolums V^1:

$$N = \frac{0{,}007\,(30 + u - 2\,z)}{3\,V^1}.$$

Nach Carpenter und Linder (Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 1492; 1902) wird Stickoxyd durch alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung langsam zu salpetriger Säure oxydiert; starker Überschuß an Alkali verlangsamt die Reaktion. In saurer Wasserstoffsuperoxydlösung geht die langsam verlaufende Oxydation bis zur Salpetersäure.

Statt des hier abgebildeten Absorptionsrohres kann man auch eine Winklersche Schlange oder ein sonst passendes Instrument anwenden.

Fig. 140.

Zur Prüfung, ob alles Stickoxyd absorbiert ist, kann man nach Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 568; 1890) das von ihm (teilweise nach Ilosvay) abgeänderte Griesssche Reagens (α-Naphtylamin + Sulfanilsäure) anwenden, indem man dem die Zehnkugelröhre verlassenden Gase Luft beimengt und auf die dadurch entstehenden höheren Stickoxyde prüft. Auch bei möglichst vollkommener Absorption wird eine schwache, aber für die meisten praktischen Zwecke zu vernachlässigende Rötung mit dem genannten Reagens konstatiert werden.

Nach Divers (Journ. Chem. Soc. **75**, 82; 1899) eignet sich eine konzentrierte alkalische Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfit (40 g Na_2SO_3 + 4 g KOH zu 200 ccm gelöst) sehr gut zur Absorption des Stickoxydes bei Gasanalysen.

v. Knorre und Arndt (Ber. **32**, 2136; 1899) mengen das Gas mit Wasserstoff und leiten es sehr langsam durch eine hellrot glühende Drehschmidtsche Platinkapillare (bei zu schnellem Durchleiten oder zu geringer Erhitzung entsteht etwas Ammoniak). Die Reaktion ist:

$$\underset{(2\text{ Vol.}}{2\,NO} + \underset{2\text{ Vol.}}{2\,H_2} = \underset{}{2\,H_2O} + \underset{1\text{ Vol.})}{N_2}.$$

Folglich entspricht jedem Vol. NO eine Kontraktion von 1½ Vol.

v. Knorre gibt an (Chem. Ind. **25**, 534; 1902), daß man Stickoxyd bequemer als durch angesäuerte Permanganatlösung durch ein Gemisch von 5 Vol. gesättigter Kaliumbichromatlösung mit 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure absorbieren könne, das bei Zimmertemperatur durchaus haltbar ist, mit indifferenten Gasen geschüttelt keinen Sauerstoff abgibt und das Stickoxyd quantitativ zu Salpetersäure oxydiert. Ein Wiederabgeben des Stickoxyds an indifferente Gase, wie es bei Ferrosulfat eintritt, kann deshalb nicht vorkommen. (Dieses Absorptionsmittel eignet sich demnach sehr gut zur Entfernung von Stickoxyd aus Gasgemengen und wohl auch zur Bestimmung größerer Mengen davon; für Bestimmung kleiner Mengen wie im vorliegenden Falle wird die Absorption durch saures Permanganat und Rücktitrieren des letzteren, wie oben beschrieben, vorzuziehen sein.)

4. Stickoxydul ist in den Austrittsgasen aus dem Gay-Lussac-Turm von Inglis (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 690, 778; 1904; **25**, 149; 1906; **26**, 668; 1907) und von Hempel (Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 600; 1906) bestimmt worden. Inglis verflüssigt durch Abkühlung mit flüssiger Luft die Abgase, fraktioniert diese bei möglichst tiefer Temperatur, verhindert dabei sekundäre Reaktionen und vermeidet jede indirekte Analyse. Sein Verfahren erweist wesentlich geringere Mengen von Stickoxydul (höchstens 10 Proz. des Gesamtstickstoffverlustes) in den Abgasen als die Analysen von Hempel, welcher sich einer ähnlichen, aber indirekten Analysenmethode bedient. — Die eben erwähnten Methoden für die Bestimmung von geringen Mengen Stickoxydul in Gegenwart großer Mengen Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, nitroser Gase und Schwefeldioxyd sind zu schwierig durchzuführen und bedürfen teurer und komplizierter Apparatur, so daß man sich ihrer in der technischen Analyse für die Ermittlung des Stickstoffverlustes durch Bildung von Stickoxydul in den arbeitenden Bleikammern nicht bedient.

Die im Nachfolgenden erwähnten Methoden für Analyse von Stickoxydul sind nur brauchbar bei der Untersuchung von an Stickoxydul reichen Gasgemengen.

a) Absorptionsmethode von Bunsen-Lunge (Ber. **14**, 2188; 1881). Ausschütteln des mit konz. Lauge und Permanganat behandelten Gases mit absolutem Alkohol, Austreiben des gelösten Gases durch Erwärmen und Zersetzen mittels glühenden Palladiumdrahtes in Stickstoff und Sauerstoff.

b) Methode von Winkler (Lehrb. der Techn. Gasanalyse, 3. Aufl. S. 190): Mischen des von Sauerstoff, Stickoxyden, Sauerstoff- und Stickstoffsäuren befreiten Gases mit überschüssigem Wasserstoff, langsames Durchleiten durch ein mäßig stark erhitztes Rohr oder Drehschmidtsche Kapillare (Knorre und Arndt, Ber. **32**, 2136; 1899) und Messen der Kontraktion nach:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O.$$

Die Kontraktion ist gleich dem Volumen des Stickoxyduls.

c) Methode von Hempel (Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 600; 1906): Explodierenlassen von Stickoxydul mit Knallgas. Die entstehende Volumvergrößerung beträgt die Hälfte des Stickoxydulvolumens.

d) Methode von Pollak (Treadwell, Quantit. Analyse, 4. Aufl., S. 597) Verbrennen mit reinem Kohlenoxyd: entweder durch Explosion oder mittels der Drehschmidtschen Kapillare und Messen des gebildeten Kohlendioxyds, dessen Volumen nach $N_2O + CO = CO_2 + N_2$ gleich dem des angewandten Stickoxyduls ist.

Bestimmung von Stickoxydul neben Stickoxyd.

a) Methode von Knorre und Arndt (l. c.) mit überschüssigem Wasserstoff.

Beträgt das Volumen des Stickoxyduls = x, das des Stickoxyds = y, beide Bestandteile zusammen = V, und ist die gemessene Kontraktion = C, so berechnet sich

$$x = 3\,V - 2\,C$$
$$y = 2\,(C - V)$$

b) Methode von Pollak (l. c.) durch Verbrennen mit überschüssigem Kohlenoxyd. Ist das Volumen des gebildeten Kohlendioxyds = V_{CO_2} (die Bedeutung der anderen Zeichen ist wie bei a), dann ergibt sich:

$$x = V_{CO_2} - 2\,C$$
$$y = 2\,C$$

Bestimmung von Stickoxydul neben Stickoxyd und Stickstoff.

a) Methode von Knorre und Arndt (l. c.) mit überschüssigem Wasserstoff. Beträgt das Volumen des Stickoxyduls = x, das des Stickoxyds = y, das des Stickstoffs = z, alle drei Bestandteile = V, ist die gemessene Kontraktion = C und das Volumen des verbrauchten Wasserstoffs = V_{H_2} so berechnet sich:

$$x = 3\,V_{H_2} - 2\,C$$
$$y = 2\,(C - V_{H_2})$$
$$z = V - V_{H_2}$$

b) Methode von Pollak (l. c.). Ist das Volumen des gebildeten Kohlendioxyds = V_{CO_2} (die Bedeutung der anderen Zeichen ist wie bei a), dann ergiebt sich:

$$x = V_{CO_2} - 2\,C$$
$$y = 2\,C$$
$$z = V - V_{CO_2}$$

5. Verluste an Schwefel. Lunge hat (Dingl. Journ. **226**, 634; 1877) eine Formel angegeben, die gestattet, aus der Menge des Sauerstoffs in den Endgasen die Menge des verbrannten Schwefels in Gramm pro Liter der Austrittsgase zu berechnen, woraus sich

durch Vergleich mit den in diesen enthaltenen Säuren des Schwefels der Verlust an letzterem ergibt. Diese Formel ist:

$$x = (20{,}95 - a)\, 0{,}009637 \frac{1}{1{,}00367\, t} \frac{h}{760},$$

worin x die Menge des gesamten verbrannten Schwefels in Gramm pro Liter der Austrittsgase, a den Sauerstoffgehalt des Austrittsgases in Prozent, t die Temperatur desselben, h den Luftdruck bedeuten.

Untersuchung der Betriebssäuren.

Man sieht jeden Tag mehrmals nach, was die Stärke der aus den Säuretischen im Innern der Bleikammern heraustropfenden Säure ist, und überzeugt sich auch mindestens durch eine rohe Probe von deren Gehalt an nitroser Säure. Natürlich kann man diesen auch durch Titrieren mit Permanganat genauer ermitteln. Ebenso nimmt man auch Proben von der Bodensäure.

Zur Aufnahme der Tropfsäure empfiehlt Lunge (Sodaind., 3. Aufl., I, 442) statt der gewöhnlichen größeren Zylinder mit Baumé-Spindeln von voller Länge die wohl zuerst in der Hermania in Schönebeck eingeführten, nur 20 ccm haltenden Zylinder mit kleinen, nur ca. 20 Baumé-Grade umfassenden Aräometern, in denen sich die Säure sehr schnell (etwa alle 10 Minuten) erneuert.

Zur schnellen, rohen Ermittelung des „Nitrose"-Zustandes der Tropfsäure gibt Lunge (a. a. O. S. 618) folgende, einem System von 4 Probierstellen angepaßte Anleitung. Ein Gestell mit acht gewöhnlichen Reagierzylindern von 13 cm Höhe wird, so oft die Probe gemacht werden soll (mindestens einmal, besser zweimal täglich) in der Weise benutzt, daß dem Augenmaße nach (oder bis zu einer eingeritzten Marke) je ein Zylinder mit der Bodensäure und einer mit der Tropfsäure aller Kammern in regelmäßiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt wird. Zugleich wird die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuß des Reagiergestelles geschrieben. Alsdann schichtet man auf die Flüssigkeit eines jeden Glases vorsichtig etwa 1 cm hoch eine konzentrierte Lösung von Eisenvitriol (welche nicht eisenoxydfrei zu sein braucht). Bei Anwesenheit sehr geringer Spuren von Salpetersäure oder der niedrigeren Stickstoffsäuren entsteht ein gelblicher Ring an der Berührungszone. Bei größerem Gehalt an Stickstoffsäuren wird der Ring dunkler, bei noch größerem färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt dann sogar leicht ins Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gelöste Stickoxyd wieder aufgetrieben wird. Durch bloßen Anblick dieser verschiedenen Farben in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer in Verbindung mit der Grädigkeit und der Kammergasfarbe selbst wird schon ein sehr deutliches Bild des Kammerprozesses, wie er gerade

vor sich geht, erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung des Schwefeldioxyds im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig.

Die Bodensäure der ersten Kammer soll gar keine Reaktion auf salpetrige Säure zeigen. In den mittleren Kammern soll die Bodensäure eine schwache, die Tropfsäure eine stärkere Reaktion auf salpetrige Säure geben. Die Bodensäure der letzten Kammer soll eine wenigstens mäßig starke, die Tropfsäure eine ganz starke Reaktion zeigen.

Bei Gegenwart von Selen ist die Eisenvitriolprobe nicht so leicht anzuwenden, gelingt aber bei einiger Übung doch.

Zur quantitativen Bestimmung der Stickstoffsäuren in der Schwefelsäure bediente man sich früher allgemein der Kaliumbichromatmethode, die aber wohl überall mit der Permanganatmethode vertauscht worden ist, da der Übergang bei der letzteren ungleich schärfer als bei der ersteren (wo er aus braun nach braungrün, gelbgrün und schließlich blaugrün stattfindet) zu beobachten ist. Wir sehen daher von einer Beschreibung der Bichromatmethode ab. Die Permanganatmethode siehe bei der Gay-Lussac-Säure (S. 421).

Man hat versucht, durch Messung der aus den Säuretischen abtropfenden Säure auch die Menge der täglich produzierten Schwefelsäure abzuleiten. Dies ist aber, wie Lunge (Zeitschr. f. angew. Ch. 2, 265; 1889) gezeigt hat, völlig unzulässig. Die Tropftische wirken als Anprallflächen und messen durchaus nicht die an der betreffenden Stelle der Kammer wirkich neu gebildete Säuremenge, sondern rufen die lokale Niederschlagung einer viel größeren Säuremenge hervor, sei es auf mechanischem Wege durch Vereinigung von Nebel zu Tropfen, sei es durch die beim Anprallen an die feste Wand bewirkte Mischung und gegenseitige Reaktion der Kammergase.

Die Ausbeute an Kammersäure ermittelt man also direkt aus dem Säurestand in der Kammer, welcher sich durch ein mit dem Innern derselben kommunizierendes Gefäß beobachten läßt. Zweckmäßig legt man sich für jede Bleikammer eine Tabelle an, aus der man nach Beobachtung des Säurestandes die gebildete Menge Schwefelsäure in Litern ablesen kann. Durch gleichzeitige aräometrische Feststellung der Stärke der Säure erfährt man die in den einzelnen Kammern erzeugte Gewichtsmenge.

Prüfung der Gloversäure. Man ermittelt deren Stärke (60 bis 62° B.) und ihre Temperatur, falls sie gleich wieder auf den Gay-Lussac gepumpt werden soll; dann ihren Gehalt an nitrosen Verbindungen, wenn sie davon mehr als Spuren enthält. (Prüfung auf diese bei dem Endprodukte, d. h. der fertigen Schwefelsäure. S. 442.) Die Prüfung erfolgt dann ganz wie bei der „Nitrose" vom Gay-Lussac. Infolge des Gehaltes an Verunreinigungen (Flugstaub etc.) stimmt die Gehalts-

ermittlung durch Titration und spez. Gewichtsbestimmung häufig gar nicht überein (s. später).

Prüfung der Gay-Lussac-Säure (Nitrose). Meist bestimmt man in dieser nur die salpetrige Säure, welche allerdings darin nicht in freiem Zustande, sondern als Nitrosylschwefelsäure, $SO_2(OH)(ONO)$, enthalten ist. Nur in schlechten Nitrosen oder bei sehr intensivem Betrieb kommt daneben noch Salpetersäure vor, was man durch Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Nitrometer ermittelt.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure erfolgt heut wohl nirgends mehr nach der Bichromatmethode (s. o.), sondern allgemein nach der Permanganatmethode, und zwar in der ihr von Lunge gegebenen Form, der (Ber. **10**, 1075; 1877) die Ungenauigkeit aller früheren Methoden nachgewiesen hatte, bei denen leicht ein Entweichen von Stickoxyd und eine Bildung von Salpetersäure vor der Einwirkung des Permanganats stattfand. Man bedient sich dabei der Halbnormal-Permanganatlösung, deren Bereitung und Titerstellung S. 123 ff. beschrieben worden ist. Wesentlich ist, daß immer die nitrose Säure in das Permanganat einfließen muß, nie umgekehrt. Man verfährt also wie folgt: Man bringt die nitrose Schwefelsäure in eine Glashahnbürette und läßt sie unter Umschütteln in eine abgemessene, mit der fünffachen Menge warmen (30—40°) Wassers verdünnte Menge $^1/_2$ N.-Permanganat einfließen, bis die Farbe eben verschwunden ist. (Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion zu langsam vor sich; bei zu hoher Temperatur oder in zu konzentrierten Lösungen scheidet sich braunes MnO_2 aus, was lästig ist, aber immer noch die Arbeit zu Ende zu führen gestattet, da es sich später wieder auflöst.) Je nachdem man eine starke Nitrose oder eine nur wenig N_2O_3 enthaltende Schwefelsäure zu untersuchen hat, nimmt man mehr oder weniger Permanganat, indem man immer berücksichtigt, daß jedes Kubikzentimer desselben 0,0095025 g N_2O_3 anzeigt. Bei Kammersäuren u. dgl. nimmt man daher höchstens 5 ccm, bei guten Nitrosen bis 50 ccm Permanganat. Die Menge des Permanganats heiße x, die der dafür verbrauchten Nitrose y. Man erfährt die Menge von N_2O_3 in g pro Liter der Säure durch die Formel $\frac{9{,}5025\,x}{y}$. Statt 9,5025 setzt man für HNO_3: 15,75; für Salpetersäure von 36° B. (bei 15° C): 29,83; für Salpetersäure von 40° B.: 25,44; für $NaNO_3$: 21,253.

Folgende Tabelle (S. 422) erspart die Rechnung für alle Fälle, in denen man 50 ccm Halbnormal-Permanganat anwendet. Es finden sich darin in der Spalte y die verbrauchten Kubikzentimeter der Nitrose, in der Spalte a der Gehalt in g pro Liter, in b der Gehalt in Gewichtsprozenten bei Annahme von 60grädiger Nitrose. (Bei anderem spez. Gewicht erfährt man die Gewichtsprozente, indem man die Zahlen der Spalte a durch 10 × spez. Gewicht der Säure dividiert.)

Tabelle für Bestimmung der salpetrigen Säure in Nitrosen

bei Anwendung von 50 ccm Halbnormal-Permanganatlösung, ausgedrückt in HNO_3, $NaNO_3$, Salpetersäure von 36° und von 40° B. bei 15° C. Die Gewichts-Prozente beziehen sich auf Schwefelsäure von 60° B. als Einheit.

Verbr. Säure y ccm	HNO_3		$NaNO_3$		Salpetersäure 36° Baumé		Salpetersäure 40° Baumé	
	a g pro Liter	b Gew.-Proz.	a g pro Liter	b Gew.-Proz.	a g pro Liter	b Gew.-Proz.	a g pro Liter	b Gew.-Proz.
10	78.75	4.61	106.29	6.22	149.14	8.72	127.18	7.44
11	71.59	4.19	96.63	5.65	135.60	7.93	115.62	6.76
12	65.63	3.84	88.58	5.18	124.30	7.27	105.99	6.20
13	60.58	3.54	81.76	4.78	114.73	6.71	97.84	5.72
14	56.25	3.29	75.92	4.44	106.53	6.23	90.84	5.31
15	52.50	3.07	70.86	4.14	99.43	5.81	84.79	4.96
16	49.22	2.88	66.43	3.88	93.22	5.45	79.49	4.65
17	46.32	2.71	62.52	3.65	87.73	5.13	74.81	4.37
18	43.75	2.56	59.05	3.45	82.86	4.85	70.66	4.13
19	41.45	2 42	55.95	3.27	78.50	4.59	66.94	3.91
20	39.38	2.30	53.15	3.11	74.58	4.36	63.60	3.72
21	37.50	2.19	50.61	2.96	71.02	4.15	60.56	3.54
22	35.80	2.09	48.32	2.83	67.80	3.96	57.82	3.38
23	34.24	2.00	46.21	2.70	64.85	3.79	55.30	3.23
24	32.81	1.92	44.28	2.59	62.14	3.63	52.99	3.10
25	31.50	1.84	42.52	2.49	59.66	3.49	50.87	2.97
26	30.29	1.77	40.88	2.39	57.37	3.35	48.92	2.86
27	29.17	1.71	39.37	2.30	55.25	3.24	47.11	2.75
28	28.13	1.65	37.97	2.22	53.28	3.12	45.43	2.66
29	27.16	1.59	36.66	2.14	51.44	3.01	43.86	2.56
30	26.25	1.54	35.43	2.07	49.71	2.91	42.39	2.48
31	25.40	1.49	34.28	2.00	48.11	2.81	41.02	2.40
32	24.61	1.44	33.22	1.94	46.61	2.73	39.74	2.32
33	23.86	1.40	32.20	1.88	45.19	2.64	38.53	2.25
34	23.16	1.35	31.26	1.83	43.86	2.56	37.40	2.19
35	22.50	1.32	30.37	1.78	42.61	2.49	36.34	2.13
36	21.88	1.28	29.53	1.73	41.44	2.42	35.34	2.07
37	21.28	1.24	28.72	1.68	40.30	2.36	34.37	2.01
38	20.72	1.21	27.97	1.64	39.29	2.30	33.46	1.96
39	20.19	1.18	27.25	1.59	38.24	2.24	32.61	1.91
40	19.69	1.15	26.53	1.55	37.29	2.18	31.80	1.86
41	19.21	1.12	25.83	1.51	36.38	2.13	31.02	1.81
42	18.75	1.10	25.31	1.48	35.51	2.08	30.28	1.77
43	18.27	1.07	24.66	1.44	34.60	2.02	29.51	1.73
44	17.90	1.05	24.16	1.41	33.90	1.98	28.91	1.69
45	17.76	1.02	23.57	1.38	33.07	1.94	28.20	1.65
46	17.12	1.00	23.11	1.35	32.42	1.90	27.65	1.62
47	16.72	0.978	22.57	1.32	31.67	1.86	27.00	1.58
48	16.41	0.960	22.15	1.30	31.08	1.82	26.50	1.55
49	16.04	0.938	21.65	1.27	30.38	1.78	25.90	1.51
50	15.75	0.921	21.26	1.24	29.83	1.74	25.44	1.49
55	14.32	0.837	19.33	1.13	27.12	1.59	23.13	1.35
60	13.13	0.768	17.72	1.04	24.87	1.45	21.20	1.24
65	12.12	0.709	16.36	0.957	22.95	1.34	19.57	1.14

Verbr. Säure y ccm	HNO_3		$NaNO_3$		Salpetersäure 36° Baumé		Salpetersäure 40° Baumé	
	a g pro Liter	b Gew.-Proz.	a g pro Liter	b Gew.-Proz.	a g pro Liter	b Gew.-Proz.	a g pro Liter	b Gew.-Proz.
70	11.25	0.658	15.18	0.888	21.31	1.25	18.17	1.06
75	10.50	0.614	14.17	0.829	19.89	1.16	16.96	0.991
80	9.85	0.576	13.29	0.777	18.65	1.09	15.91	0.930
85	9.26	0.542	12.50	0.731	17.54	1.03	14.95	0.874
90	8.73	0.511	11.78	0.689	16.53	0.967	14.10	0.825
95	8.29	0.485	11.19	0.654	15.70	0.918	13.39	0.783
100	7.88	0.461	10.64	0.622	14.92	0.873	12.73	0.744

Zur Analyse von Nitriten kann man das gleiche Verfahren von Lunge einschlagen. Man löst z. B. 15 g Natriumnitrit zu 1 l und läßt von dieser Lösung aus einer Bürette in eine auf 250 ccm verdünnte Lösung von 30 ccm $^1/_2$ N.-$KMnO_4$, welche mit 20 ccm 20 prozentiger Schwefelsäure angesäuert und auf 40° erwärmt ist, unter stetem Umschütteln bis zur Entfärbung einlaufen. Bei Berücksichtigung dieser Konzentrations- und Temperaturverhältnisse wird eine Ausscheidung von Mangandioxyd vermieden.

Raschig (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1286; 1905; Ber. **38**, 3911; 1905) empfiehlt zur Titrierung von Nitrosen und Nitriten das Verfahren von Volhard (S. 134), wobei man Permanganat im Überschuß (ca. 20 Proz.) zufügt, bei Nitriten schwach ansäuert, nach 2 Minuten Jodkaliumlösung zufügt und nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Der Nachteil der sonst richtige Resultate ergebenden Methode liegt in der Verwendung mehrerer Normallösungen und des teuren Jodkaliums (s. hierzu Lunge und Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 809; 1906). Rupp (Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 687; 1906) empfiehlt mit sodaalkalischer Permanganatlösung im Überschuß unter Erwärmen zu oxydieren, nach dem Erkalten mit Wasser zu verdünnen, mit Schwefelsäure anzusäuern und den Überschuß des Permanganats nach Volhard zu ermitteln. Die Ausführung darf mit höchstens 1 prozentiger Nitritlösung geschehen.

Riegler (Zeitschr. anal. Ch. **36**, 665; 1897) will die salpetrige Säure durch Wasserstoffsuperoxyd gasvolumetrisch bestimmen:

$$HNO_2 + H_2O_2 = H_2O + HNO_3.$$

Grützner (Arch. Pharm. **35**, 241) bestimmt Nitrite durch Reduktion von Chlorsäure zu Chlorid, das dann nach Volhards Methode (S. 150) titriert wird: $3\,HNO_2 + HClO_3 = 3\,HNO_3 + HCl$.

Die Bestimmung des Gesamtgehalts an Stickstoffsäuren in der Nitrose erfolgt ganz allgemein durch das Nitrometer, dessen Gebrauch gerade für die Untersuchung der Nitrose

schon S. 421 erwähnt ist. Wenn die Säure neben N_2O_3 noch merkliche Mengen von SO_2 enthält (der Geruch ist hierfür ein hinreichend feines Reagens), so setzt man ihr im Becher des Nitrometers ein wenig gepulvertes Kaliumpermanganat zu; ein größerer Überschuß davon stört den Prozeß sehr.

Das gefundene Gasvolumen muß man nach Beobachtung des Thermometers und Barometers mittels der Tabellen V und VI oder VII des Anhanges auf 0° und 760 mm reduzieren, wenn man nicht das Gasvolumeter (S. 166) angewendet hat, bei dem die reduzierten Gasvolume direkt abgelesen werden. Im letzteren Falle wird man noch eher als beim einfachen Nitrometer lieber zur Anwendung eines besonderen Reaktionsgefäßes greifen (S. 171) und nur die Gasmessung im Gasmeßrohre vornehmen.

Aus dem reduzierten Volumen des Stickoxyds berechnet man die Stickstoffverbindungen nach folgender Tabelle (S. 425), bei der darauf Rücksicht genommen ist, daß verschiedene Fabriken die Resultate auf verschiedene Einheiten zurückführen, und daß diese Bestimmungsart auch außerhalb der Schwefelsäurefabriken gebraucht wird. Die Spalte a bedeutet immer Milligramme, die Spalte b Gewichtsprozente für den Fall, daß man 1 ccm Säure von 60° Baumé angewendet hat (für andere spez. Gewichte sind die Zahlen von a zugrunde zu legen, vgl. S. 421).

Verhältnis der drei Stickstoffsäuren zu einander. Um aus den Ergebnissen der Permanganattitrierung und der Bestimmung des Gesamtstickstoffs als NO im Nitrometer das gegenseitige Verhältnis von N_2O_3, N_2O_4 und HNO_3 in einem durch Schwefelsäure absorbierten Gemisch aller drei Stickstoffsäuren zu bestimmen, kann man folgende Formeln anwenden:

a = ccm NO, im Nitrometer gefunden.
b = ccm O, berechnet aus der Permanganattitrierung (1 ccm O = 1,429 mg, also 1 ccm halbnormales Permanganat = 0,004 g = 2,798 ccm Sauerstoff).
x = vol. NO entspr. dem vorhandenen N_2O_3.
y = vol. NO - - - N_2O_4.
z = vol. NO - - - HNO_3.

Wenn $4b > a$, so setzt man:

$$x = 4b - a;\ y = 2(a - 2b) \text{ oder } = a - x.$$

Wenn $4b < a$, so setzt man:

$$y = 4b;\ z = a - 4b.$$

Das heißt: Wenn der Sauerstoff mehr als ausreicht, um alle Stickstoffsäuren als aus N_2O_4 bestehend zu denken, so berechnet man sie als solches; bei mehr Sauerstoff rechnet man den Überschuß auf HNO_3, bei weniger Sauerstoff das Defizit auf N_2O_3 um. In Wirklichkeit enthalten die gewöhnlichen Nitrosen keine Untersalpeter-

säure, so daß man besser den ganzen Sauerstoffbedarf (durch Permanganattitrierung ermittelt) als N_2O_3 oder Nitrosylschwefelsäure, und den Rest des Stickstoffs als HNO_3 rechnet.

ccm NO	Stickstoff N		Stickoxyd NO		Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3	
	a mg	b Prozent	a mg	b Prozent	a mg	b Prozent
1	0.6257	0.0366	1.3402	0.0784	1.6975	0.0993
2	1.2514	0.0732	2.6804	0.1567	3.3950	0.1985
3	1.8771	0.1098	4.0206	0.2351	5.0925	0.2978
4	2.5028	0.1464	5.3608	0.3135	6.7900	0.3971
5	3.1285	0.1830	6.7010	0.3919	8.4875	0.4964
6	3.7542	0.2196	8.0412	0.4702	10.1850	0.5956
7	4.3799	0.2562	9.3814	0.5486	11.8825	0.6949
8	5.0056	0.2928	10.7216	0.6270	13.5800	0.7942
9	5.6313	0.3294	12.0618	0.7053	15.2775	0.8934

ccm NO	Salpetersäure HNO_3		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.	
	a mg	b Prozent	a mg	b Prozent	a mg	b Prozent
1	2.8143	0.1646	5.3331	0.3119	4.5472	0.2659
2	5.6286	0.3292	10.6662	0.6238	9.0944	0.5318
3	8.4429	0.4937	15.9993	0.9356	13.6416	0.7977
4	11.2572	0.6583	21.3324	1.2475	18.1888	1.0636
5	14.0715	0.8229	26.6655	1.5594	22.7360	1.3296
6	16.8858	0.9875	31.9986	1.8713	27.2832	1.5955
7	19.7001	1.1521	37.3317	2.1832	31.8304	1.8614
8	22.5144	1.3166	42.6648	2.4950	36.3776	2.1273
9	25.3287	1.4812	47.9979	2.8069	40.9248	2.3932

100 T. Salpetersäure 36° B. entsprechen 71,19 T. reinem $NaNO_3$ oder 74,15 T. 96 proz. Chilisalpeter.

Endprodukt: Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure kommt in den Handel als Kammersäure von 50—53° B., als 60 grädige Säure (vom Gloverturm oder von Bleipfannen), als gewöhnliche 66 grädige Säure (93—95 Proz.), als extra konzentrierte Säure (96—98 Proz.), als technisches Monohydrat (99½ Proz.) und als rauchende Schwefelsäure, die wir später besonders behandeln.

Die wirkliche Schwefelsäure, meist als Monohydrat bezeichnet, H_2SO_4, hat bei 0° das spez. Gewicht 1,853, bei 15°, bezogen auf

Wasser von 4°, nach verschiedenen Beobachtern 1,8372 bis 1,8384. Die Kais. Normal-Eichungs-Kommission (s. u.) berechnet die Dichte des wirklichen Monohydrats bei $\frac{15^0}{4^0}$ durch Extrapolation auf 1,8357; jedoch muß man bei dieser auffällig niedrigen Zahl bedenken, daß bei den merkwürdigen Unregelmäßigkeiten der Dichte dieser höchst konzentrierten Säuren jede Extrapolation viel Mißliches hat. Sowohl der Zusatz von SO_3 als auch der von wenig Wasser erhöhen das spezifische Gewicht, dessen Maximum (1,8415) zwischen 97 und 98 Proz. liegt. Das Monohydrat beginnt bei 290° zu sieden; anfangs entweicht etwas SO_3, und der Siedepunkt steigt bis 338°, wo etwa wieder 98 Proz. H_2SO_4 und 2 Proz. H_2O vorhanden sind. (Näheres Lunge, Sodaindustrie, 3. Aufl., I, 144).

In den meisten Fällen wird der Gehalt einer Schwefelsäure durch ihr spezifisches Gewicht ermittelt. Hierbei kommen leider außerhalb Englands fast überall Baumé-Aräometer zur Verwendung, über deren prinzipielle Unsicherheit man S. 86 ff. vergleichen möge. Abgesehen hiervon, sind die früheren Gehaltstabellen für Schwefelsäure, namentlich für die höheren Grade ganz unzuverlässig. Lunge arbeitete deshalb mit Isler auf Grund eigener Beobachtungen (Zeitschr. f. angew. Ch. **3**, 131; 1890) eine neue Gehaltstabelle aus, wobei die früher von Lunge mit Naef (Chem. Ind. **6**, 37; 1883) angestellten Beobachtungen von Säuren mit mehr als 90 Proz. benutzt wurden. Vollständige Klarheit ist über diesen Gegenstand durch eine außerordentlich eingehende, geradezu erschöpfende Arbeit gebracht worden, welche von den Herren Domke, Bein u. a. ausgeführt und als 5. Heft der wissenschaftlichen Abhandlungen der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission 1904 sowie im Auszuge in der Zeitschr. f. anorgan. Chem. **43**, 125; 1905 erschienen ist. Diese Arbeit, welche in erster Linie behufs Feststellung der Normalien für Prozentaräometer unternommen worden war, ist mit solcher Sorgfalt ausgeführt worden, daß sie als maßgebend angesehen werden muß; sie enthält außerdem eine ausführliche Besprechung und Kritik aller bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete. Wir geben aus ihr 1. die Tabelle zur Bestimmung reiner Schwefelsäure-Wasser-Mischungen aus dem Prozentgehalt für $\frac{15^0\,C.}{4^0\,C.}$ (mit Auslassung der fünften, nur rechnungsmäßig ermittelten Dezimalstelle, welche hier nur zur Abrundung der vierten verwendet worden ist), 2. die Tabelle zur Umwandlung der Dichten bei $\frac{15^0\,C.}{4^0\,C.}$ in Baumégrade der rationellen Skala, 3. einen Auszug aus der Tabelle für Reduktion der bei anderen Temperaturen gefundenen Werte auf 15° C. (Das Original enthält noch viele andere, für uns weniger wichtige Tafeln, die wir schon des Raummangels wegen auslassen müssen.)

Tafel

zur Bestimmung der Dichte reiner Schwefelsäure-Wasser-Mischungen

aus dem Prozentgehalt.

Prozent Schwefelsäure	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
	Dichten bei + 15° C. für die nebenstehenden ganzen und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure. Einheit: Dichte des Wassers bei + 4° C.									
0	0.9991	0.9998	1.0005	1.0012	1.0019	1.0026	1.0033	1.0040	1.0047	1.0054
1	1.0061	1.0068	1.0079	1.0082	1.0088	1.0095	1.0102	1.0109	1.0116	1.0122
2	1.0129	1.0136	1.0143	1.0149	1.0156	1.0163	1.0170	1.0176	1.0183	1.0190
3	1.0197	1.0203	1.0210	1.0217	1.0224	1.0230	1.0237	1.0244	1.0251	1.0257
4	1.0264	1.0271	1.0277	1.0284	1.0291	1.0298	1.0304	1.0311	1.0318	1.0325
5	1.0332	1.0338	1.0345	1.0352	1.0359	1.0366	1.0373	1.0380	1.0386	1.0393
6	1.0400	1.0407	1.0414	1.0421	1.0428	1.0435	1.0442	1.0449	1.0456	1.0462
7	1.0469	1.0476	1.0483	1.0490	1.0497	1.0504	1.0511	1.0518	1.0525	1.0532
8	1.0539	1.0546	1.0554	1.0561	1.0568	1.0575	1.0582	1.0589	1.0596	1.0603
9	1.0610	1.0617	1.0624	1.0631	1.0638	1.0645	1.0653	1.0660	1.0667	1.0674
10	1.0681	1.0688	1.0695	1.0702	1.0710	1.0717	1.0724	1.0731	1.0738	1.0745
11	1.0753	1.0760	1.0767	1.0774	1.0781	1.0789	1.0796	1.0803	1.0810	1.0818
12	1.0825	1.0832	1.0839	1.0847	1.0854	1.0861	1.0868	1.0876	1.0883	1.0890
13	1.0898	1.0905	1.0912	1.0920	1.0927	1.0934	1.0942	1.0949	1.0956	1.0964
14	1.0971	1.0978	1.0986	1.0993	1.1000	1.1008	1.1015	1.1023	1.1030	1.1038
15	1.1045	1.1052	1.1060	1.1067	1.1075	1.1082	1.1090	1.1097	1.1105	1.1112
16	1.1120	1.1127	1.1135	1.1142	1.1150	1.1157	1.1165	1.1172	1.1180	1.1187
17	1.1195	1.1202	1.1210	1.1217	1.1225	1.1233	1.1240	1.1248	1.1255	1.1263
18	1.1270	1.1278	1.1286	1.1293	1.1301	1.1309	1.1316	1.1324	1.1331	1.1339
19	1.1347	1.1354	1.1362	1.1370	1.1377	1.1385	1.1393	1.1400	1.1408	1.1416
20	1.1424	1.1431	1.1439	1.1447	1.1454	1.1462	1.1470	1.1478	1.1485	1.1493
21	1.1501	1.1509	1.1516	1.1524	1.1532	1.1540	1.1548	1.1555	1.1563	1.1571
22	1.1579	1.1587	1.1594	1.1602	1.1610	1.1618	1.1626	1.1634	1.1641	1.1649
23	1.1657	1.1665	1.1673	1.1681	1.1689	1.1697	1.1705	1.1712	1.1720	1.1728
24	1.1736	1.1744	1.1752	1.1760	1.1768	1.1776	1.1784	1.1792	1.1800	1.1808
25	1.1816	1.1824	1.1832	1.1840	1.1848	1.1856	1.1864	1.1872	1.1880	1.1888
26	1.1896	1.1904	1.1912	1.1920	1.1928	1.1936	1.1944	1.1952	1.1960	1.1968
27	1.1976	1.1984	1.1992	1.2000	1.2008	1.2016	1.2025	1.2033	1.2041	1.2049
28	1.2057	1.2065	1.2073	1.2081	1.2089	1.2098	1.2106	1.2114	1.2122	1.2130
29	1.2138	1.2146	1.2155	1.2163	1.2171	1.2179	1.2187	1.2196	1.2204	1.2212
30	1.2220	1.2228	1.2237	1.2245	1.2253	1.2261	1.2270	1.2278	1.2286	1.2294
31	1.2302	1.2311	1.2319	1.2327	1.2335	1.2344	1.2352	1.2360	1.2368	1.2377
32	1.2385	1.2393	1.2402	1.2410	1.2418	1.2426	1.2435	1.2443	1.2451	1.2460
33	1.2468	1.2476	1.2485	1.2493	1.2501	1.2510	1.2518	1.2526	1.2535	1.2543
34	1.2552	1.2560	1.2568	1.2577	1.2585	1.2594	1.2602	1.2610	1.2619	1.2627
35	1.2636	1.2644	1.2653	1.2661	1.2670	1.2678	1.2686	1.2695	1.2703	1.2712
36	1.2720	1.2729	1.2737	1.2746	1.2754	1.2763	1.2771	1.2780	1.2788	1.2797
37	1.2806	1.2814	1.2823	1.2831	1.2840	1.2848	1.2857	1.2866	1.2874	1.2883
38	1.2891	1.2900	1.2909	1.2917	1.2926	1.2935	1.2943	1.2952	1.2961	1.2969
39	1.2978	1.2987	1.2995	1.3004	1.3013	1.3022	1.3030	1.3039	1.3048	1.3057

Prozent Schwefelsäure	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
	Dichten bei + 15° C. für die nebenstehenden ganzen und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure. Einheit: Dichte des Wassers bei + 4° C.									
40	1.3065	1.3074	1.3083	1.3092	1.3101	1.3109	1.3118	1.3127	1.3136	1.3145
41	1.3153	1.3162	1.3171	1.3180	1.3189	1.3198	1.3207	1.3215	1.3224	1.3233
42	1.3242	1.3251	1.3260	1.3269	1.3278	1.3287	1.3296	1.3305	1.3314	1.3323
43	1.3332	1.3341	1.3350	1.3359	1.3368	1.3377	1.3386	1.3395	1.3404	1.3413
44	1.3423	1.3432	1.3441	1.3450	1.3459	1.3468	1.3478	1.3487	1.3496	1.3505
45	1.3514	1.3524	1.3533	1.3542	1.3551	1.3561	1.3570	1.3579	1.3589	1.3598
46	1.3607	1.3617	1.3626	1.3635	1.3645	1.3654	1.3664	1.3673	1.3682	1.3692
47	1.3701	1.3711	1.3720	1.3730	1.3739	1.3749	1.3758	1.3768	1.3777	1.3787
48	1.3796	1.3806	1.3816	1.3825	1.3835	1.3844	1.3854	1.3864	1.3873	1.3883
49	1.3893	1.3902	1.3912	1.3922	1.3931	1.3941	1.3951	1.3961	1.3970	1.3980
50	1.3990	1.4000	1.4010	1.4019	1.4029	1.4039	1.4049	1.4059	1.4069	1.4079
51	1.4088	1.4098	1.4108	1.4118	1.4128	1.4138	1.4148	1.4158	1.4168	1.4178
52	1.4188	1.4198	1.4208	1.4218	1.4228	1.4238	1.4249	1.4259	1.4269	1.4279
53	1.4289	1.4299	1.4309	1.4319	1.4330	1.4340	1.4350	1.4360	1.4370	1.4381
54	1.4391	1.4401	1.4411	1.4422	1.4432	1.4442	1.4453	1.4463	1.4473	1.4484
55	1.4494	1.4504	1.4515	1.4525	1.4535	1.4546	1.4556	1.4567	1.4577	1.4587
56	1.4598	1.4608	1.4619	1.4629	1.4640	1.4650	1.4661	1.4671	1.4682	1.4692
57	1.4703	1.4714	1.4724	1.4735	1.4745	1.4756	1.4767	1.4777	1.4788	1.4798
58	1.4809	1.4820	1.4830	1.4841	1.4852	1.4863	1.4873	1.4884	1.4895	1.4905
59	1.4916	1.4927	1.4938	1.4949	1.4960	1.4970	1.4981	1.4992	1.5003	1.5013
60	1.5024	1.5035	1.5046	1.5057	1.5068	1.5079	1.5090	1.5101	1.5112	1.5122
61	1.5133	1.5144	1.5155	1.5166	1.5177	1.5188	1.5199	1.5210	1.5221	1.5232
62	1.5243	1.5254	1.5265	1.5276	1.5287	1.5298	1.5309	1.5321	1.5332	1.5343
63	1.5354	1.5365	1.5376	1.5387	1.5398	1.5410	1.5421	1.5432	1.5443	1.5454
64	1.5465	1.5477	1.5488	1.5499	1.5510	1.5521	1.5533	1.5544	1.5555	1.5566
65	1.5578	1.5589	1.5600	1.5612	1.5623	1.5634	1.5645	1.5657	1.5668	1.5679
66	1.5691	1.5702	1.5713	1.5725	1.5736	1.5748	1.5759	1.5770	1.5782	1.5793
67	1.5805	1.5816	1.5827	1.5839	1.5850	1.5862	1.5873	1.5885	1.5896	1.5908
68	1.5919	1.5931	1.5942	1.5954	1.5965	1.5977	1.5989	1.6000	1.6012	1.6023
69	1.6035	1.6046	1.6058	1.6070	1.6081	1.6093	1.6104	1.6116	1.6128	1.6139
70	1.6151	1.6163	1.6174	1.6186	1.6198	1.6209	1.6221	1.6233	1.6245	1.6256
71	1.6268	1.6280	1.6291	1.6303	1.6315	1.6327	1.6338	1.6350	1.6362	1.6374
72	1.6385	1.6397	1.6409	1.6421	1.6433	1.6444	1.6456	1.6468	1.6480	1.6492
73	1.6503	1.6515	1.6527	1.6539	1.6551	1.6563	1.6574	1.6586	1.6598	1.6610
74	1.6622	1.6634	1.6645	1.6657	1.6669	1.6681	1.6693	1.6705	1.6717	1.6728
75	1.6740	1.6752	1.6764	1.6776	1.6788	1.6799	1.6811	1.6823	1.6835	1.6847
76	1.6858	1.6870	1.6882	1.6894	1.6906	1.6917	1.6929	1.6941	1.6953	1.6965
77	1.6976	1.6988	1.7000	1.7012	1.7023	1.7035	1.7047	1.7058	1.7070	1.7082
78	1.7093	1.7105	1.7117	1.7128	1.7140	1.7151	1.7163	1.7175	1.7186	1.7198
79	1.7209	1.7221	1.7232	1.7244	1.7255	1.7267	1.7278	1.7289	1.7301	1.7312
80	1.7324	1.7335	1.7346	1.7357	1.7369	1.7380	1.7391	1.7402	1.7413	1.7424
81	1.7435	1.7446	1.7457	1.7468	1.7479	1.7490	1.7501	1.7512	1.7523	1.7534
82	1.7544	1.7555	1.7566	1.7576	1.7587	1.7597	1.7608	1.7618	1.7628	1.7639
83	1.7649	1.7659	1.7669	1.7679	1.7689	1.7699	1.7709	1.7719	1.7729	1.7738
84	1.7748	1.7758	1.7767	1.7777	1.7786	1.7796	1.7805	1.7814	1.7823	1.7832

Prozent Schwefelsäure	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
	Dichten bei + 15° C. für die nebenstehenden ganzen und obenstehenden Zehntel-Prozent Schwefelsäure. Einheit: Dichte des Wassers bei + 4° C.									
85	1.7841	1.7850	1.7859	1.7868	1.7876	1.7885	1.7894	1.7902	1.7911	1.7919
86	1.7927	1.7935	1.7943	1.7951	1.7959	1.7967	1.7975	1.7983	1.7991	1.7998
87	1.8006	1.8013	1.8021	1.8028	1.8035	1.8042	1.8049	1.8056	1.8063	1.8070
88	1.8077	1.8084	1.8090	1.8097	1.8103	1.8110	1.8116	1.8122	1.8129	1.8135
89	1.8141	1.8147	1.8153	1.8158	1.8164	1.8170	1.8176	1.8181	1.8187	1.8192
90	1.8198	1.8203	1.8208	1.8213	1.8219	1.8224	1.8229	1.8234	1.8239	1.8244
91	1.8248	1.8253	1.8258	1.8262	1.8267	1.8271	1.8276	1.8280	1.8284	1.8289
92	1.8293	1.8297	1.8301	1.8305	1.8309	1.8313	1.8317	1.8320	1.8324	1.8328
93	1.8331	1.8335	1.8338	1.8341	1.8345	1.8348	1.8351	1.8354	1.8357	1.8360
94	1.8363	1.8366	1.8369	1.8371	1.8374	1.8376	1.8379	1.8381	1.8384	1.8386
95	1.8388	1.8390	1.8392	1.8394	1.8396	1.8398	1.8400	1.8401	1.8403	1.8404
96	1.8406	1.8407	1.8408	1.8409	1.8410	1.8411	1.8412	1.8413	1.8414	1.8414
97	1.8414	1.8415	1.8415	1.8415	1.8415	1.8415	1.8414	1.8414	1.8413	1.8412
98	1.8411	1.8410	1.8409	1.8408	1.8406	1.8405	1.8403	1.8401	1.8398	1.8396
99	1.8393	1.8391	1.8388	1.8385	1.8381	1.8378	(1.8374)	(1.8370)	(1.8366)	(1.8362)
100	(1.8357)									

(Die eingeklammerten Zahlen von 99.6—100 Prozent sind extrapoliert.)

Tafel
zur Umwandlung der Dichte $S^{15}/_4$ in Baumégrade der rationellen Skale.

$S^{15}/_4$	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
0.99										— 0.018
1.00	0.126	0.270	0.414	0.557	0.700	0.843	0.986	1.128	1.270	1.412
01	1.553	1.694	1.835	1.976	2.117	2.257	2.397	2.536	2.675	2.814
02	2.953	3.091	3.229	3.367	3.505	3.643	3.780	3.917	4.053	4.189
03	4.325	4.461	4.596	4.731	4.866	5.001	5.135	5.269	5.403	5.537
04	5.671	5.804	5.937	6.070	6.202	6.334	6.466	6.598	6.729	6.860
1.05	6.991	7.122	7.252	7.382	7.512	7.642	7.771	7.900	8.029	8.158
06	8.287	8.415	8.543	8.671	8.789	8.925	9.052	9.179	9.306	9.432
07	9.558	9.684	9.809	9.934	10.059	10.184	10.309	10.433	10.557	10.681
08	10.805	10.929	11.052	11.175	11.298	11.421	11.543	11.665	11.787	11.909
09	12.030	12.151	12.272	12.393	12.514	12.634	12.754	12.874	12.994	13.114
1.10	13.233	13.352	13.471	13.590	13.708	13.826	13.944	14.062	14.179	14.296
11	14.413	14.530	14.647	14.764	14.880	14.996	15.112	15.228	15.343	15.458
12	15.573	15.688	15.803	15.917	16.031	16.145	16.259	16.373	16.486	16.599
13	16.712	16.825	16.938	17.050	17.162	17.274	17.386	17.498	17.610	17.721
14	17.832	17.943	18.054	18.164	18.274	18.384	18.494	18.604	18.713	18.822
1.15	18.931	19.040	19.149	19.258	19.366	19.474	19.582	19.690	19.798	19.905
16	20.012	20.119	20.226	20.333	20.439	20.545	20.651	20.757	20.863	20.969
17	21.074	21.179	21.284	21.389	21.494	21.599	21.703	21.807	21.911	22.015
18	22.119	22.222	22.325	22.428	22.531	22.634	22.737	22.839	22.941	23.043
19	23.145	23.247	23.349	23.450	23.551	23.652	23.753	23.854	23.955	24.055

$S^{15}/_4$	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
1.20	24.155	24.255	24.355	24.455	24.554	24.653	24.752	24.851	24.950	25.049
21	25.148	25.246	25.344	25.442	25.540	25.638	25.736	25.834	25.931	26.028
22	26.125	26.222	26.319	26.415	26.511	26.607	26.703	26.799	26.895	26.990
23	27.085	27.180	27.275	27.370	27.465	27.560	27.655	27.749	27.843	27.937
24	28.031	28.125	28.219	28.312	28.405	28.498	28.591	28.684	28.777	28.869
1.25	28.961	29.053	29.145	29.237	29.329	29.420	29.512	29.603	29.694	29.785
26	29.876	29.967	30.058	30.149	30.239	30.329	30.419	30.509	30.599	30.688
27	30.777	30.866	30.955	31.044	31.133	31.222	31.311	31.400	31.488	31.576
28	31.664	31.752	31.840	31.928	32.015	32.102	32.189	32.272	32.363	32.450
29	32.537	32.624	32.711	32.797	32.883	32.969	33.055	33.141	33.227	33.312
1.30	33.397	33.482	33.567	33.652	33.737	33.822	33.907	33.991	34.075	34.159
31	34.243	34.327	34.411	34.495	34.579	34.662	34.745	34.828	34.911	34.994
32	35.077	35.160	35.243	35.325	35.407	35.489	35.571	35.653	35.735	35.817
33	35.899	35.981	36.062	36.143	36.224	36.305	36.386	36.467	36.548	36.628
34	36.708	36.788	36.868	36.948	37.028	37.107	37.187	37.267	37.346	37.425
1.35	37.504	37.583	37.662	37.741	37.820	37.898	37.977	38.056	38.134	38.212
36	38.290	38.368	38.446	38.524	38.601	38.678	38.755	38.832	38.909	38.986
37	39.063	39.140	39.217	39.294	39.370	39.446	39.522	39.598	39.674	39.750
38	39.826	39.902	39.978	40.053	40.128	40.203	40.278	40.353	40.428	40.503
39	40.578	40.653	40.727	40.801	40.875	40.949	41.023	41.097	41.171	41.245
1.40	41.318	41.392	41.466	41.539	41.612	41.685	41.758	41.831	41.904	41.977
41	42.049	42.122	42.194	42.266	42.338	42.410	42.482	42.554	42.626	42.698
42	42.769	42.840	42.912	42.983	43.054	43.125	43.196	43.267	43.338	43·409
43	43.479	43.550	43.620	43.690	43.760	43.830	43.900	43.970	44.040	44.110
44	44.179	44.248	44.318	44.387	44.456	44.525	44.594	44.663	44.732	44.801
1.45	44.869	44.938	45.007	45.075	45.143	45.211	45.279	45.347	45.415	45.483
46	45.551	45.619	45.687	45.754	45.821	45.888	45.955	46.022	46.089	46.156
47	46.223	46.290	46.357	46.423	46.489	46.555	46.621	46.687	46.753	46.819
48	46.885	46.951	47.017	47.083	47.148	47.213	47.279	47.344	47.409	47.474
49	47.539	47.604	47.669	47.734	47.799	47.863	47.928	47.992	48.056	48.120
1.50	48.184	48.248	48.312	48.376	48.440	48.503	48.567	48.631	48.694	48.757
51	48.820	48.884	48.947	49.010	49.073	49.136	49.199	49.262	49.325	49.387
52	49.449	49.512	49.574	49.636	49.698	49.760	49.822	49.884	49.946	50.008
53	50.069	50.131	50.193	50.254	50.315	50.376	50.437	50.498	50.559	50.620
54	50.681	50.742	50.803	50.864	50.924	50.984	51.045	51.105	51.165	51.225
1.55	51.285	51.345	51.405	51.465	51.525	51.584	51.643	51.703	51.763	51.822
56	51.881	51.940	51.999	52.058	52.117	52.176	52.235	52.294	52.353	52.411
57	52.469	52.528	52.587	52.645	52.703	52.761	52.819	52.877	52.935	52.993
58	53.051	53.109	53.167	53.225	53.282	53.339	53.397	53.454	53.511	53.568
59	53.625	53.682	53.739	53.796	53.853	53.909	53.966	54.023	54.079	54.135
1.60	54.191	54.248	54.304	54.360	54.416	54.472	54.528	54.584	54.640	54.696
61	54.751	54.807	54.863	54.918	54.973	55.028	55.083	55.138	55.193	55.248
62	55.303	55.358	55.413	55.468	55.523	55.577	55.632	55.687	55.742	55.796
63	55.850	55.904	55.958	56.012	56.066	56.120	56.174	56.228	56.282	56.336
64	56.389	56.443	56.497	56.550	56.603	56.656	56.709	56.763	56.816	56.869
1.65	56.922	56.975	57.028	57.081	57.134	57.186	57.239	57.292	57.344	57.369
66	57.448	57.501	57.553	57.605	57.657	57.709	57.761	57.813	57.865	57.917
67	57.968	58.020	58.072	58.124	58.175	58.226	58.278	58.329	58.380	58.431
68	58.482	58.533	58.584	58.635	58.686	58.737	58.788	58.839	58.890	58.940
69	58.990	59.041	59.092	59.142	59.192	59.242	59.292	59.342	59.392	59.442

$S^{15}/_4$	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
1.70	59.492	59.542	59.592	59.641	59.691	59.741	59.791	59.840	59.890	59.939
71	59.988	60.038	60.087	60.136	60.185	60.234	60.283	60.332	60.381	60.430
72	60.478	60.527	60.576	60.625	60.673	60.721	60.770	60.818	60.866	60.914
73	60.962	61.010	61.058	61.106	61.154	61.202	61.250	61.298	61.346	61.394
74	61.441	61.489	61.537	61.585	61.632	61.679	61.727	61.774	61.821	61.868
1.75	61.915	61.962	62.009	62.056	62.103	62.150	62.197	62.244	62.291	62.337
76	62.383	62.430	62.477	62.523	62.569	62.615	62.662	62.708	62.754	62.800
77	62.846	62.892	62.938	62.984	63.030	63.075	63.121	63.167	63.213	63.258
78	63.303	63.349	63.395	63.440	63.485	63.530	63.576	63.621	63.666	63.711
79	63.756	63.801	63.846	63.891	63.936	63.980	64.025	64.070	64.115	64.159
1.80	64.203	64.248	64.293	64.337	64.381	64.425	64.469	64.514	64.558	64.602
81	64.646	64.690	64.734	64.778	64.822	64.866	64.910	64.954	64.998	65.041
82	65.084	65.128	65.172	65.215	65.258	65.301	65.345	65.388	65.431	65.474
83	65.517	65.560	65.603	65.646	65.689	65.731	65.774	65.817	65.860	65.902
84	65.944	65.987	66.030	66.073	66.115	66.157	66.200	66.242	66.284	66.326
1.85	66.368									

Spezifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge, Isler und Naef.

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60gräd. Säure	Proz. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1.000	0	0	0.07	0.09	0.12	0.14	0.001	0.001	0.001	0.001
1.005	0.7	1	0.77	0.95	1.21	1.52	0.008	0.009	0.013	0.015
1.010	1.4	2	1.28	1.57	2.01	2.51	0.013	0.016	0.020	0.025
1.015	2.1	3	1.88	2.30	2.95	3.68	0.019	0.023	0.030	0.037
1.020	2.7	4	2.47	3.03	3.88	4.85	0.025	0.031	0.040	0.050
1.025	3.4	5	3.07	3.76	4.82	6.02	0.032	0.039	0.049	0.062
1.030	4.1	6	3.67	4.49	5.78	7.18	0.038	0.046	0.059	0.074
1.035	4.7	7	4.27	5.23	6.73	8.37	0.044	0.054	0.070	0.087
1.040	5.4	8	4.87	5.96	7.64	9.54	0.051	0.062	0.079	0.099
1.045	6.0	9	5.45	6.67	8.55	10.67	0.057	0.071	0.089	0.112
1.050	6.7	10	6.02	7.37	9.44	11.79	0.063	0.077	0.099	0.124
1.055	7.4	11	6.59	8.07	10.34	12.91	0.070	0.085	0.109	0.136
1.060	8.0	12	7.16	8.77	11.24	14.03	0.076	0.093	0.119	0.149
1.065	8.7	13	7.73	9.47	12.14	15.15	0.082	0.102	0.129	0.161
1.070	9.4	14	8.32	10.19	13.05	16.30	0.089	0.109	0.140	0.174
1.075	10.0	15	8.90	10.90	13.96	17.44	0.096	0.117	0.150	0.188
1.080	10.6	16	9.47	11.60	14.87	18.56	0.103	0.125	0.161	0.201
1.085	11.2	17	10.04	12.30	15.76	19.68	0.109	0.133	0.171	0.213
1.090	11.9	18	10.60	12.99	16.65	20.78	0.116	0.142	0.181	0.227
1.095	12.4	19	11.16	13.67	17.52	21.87	0.122	0.150	0.192	0.240
1.100	13.0	20	11.71	14.35	18.39	22.96	0.129	0.158	0.202	0.253
1.105	13.6	21	12.27	15.03	19.26	24.05	0.136	0.166	0.212	0.265
1.110	14.2	22	12.82	15.71	20.13	25.14	0.143	0.175	0.223	0.279
1.115	14.9	23	13.36	16.36	20.96	26.18	0.149	0.183	0.234	0.292
1.120	15.4	24	13.89	17.01	21.80	27.22	0.156	0.191	0.245	0.305
1.125	16.0	25	14.42	17.66	22.63	28.26	0.162	0.199	0.255	0.318

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60 gräd. Säure	Proz. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1.130	16.5	26	14.95	18.31	23.47	29.30	0.169	0.207	0.265	0.331
1.135	17.1	27	15.48	18.96	24.29	30.34	0.176	0.215	0.276	0.344
1.140	17.7	28	16.01	19.61	25.13	31.38	0.183	0.223	0.287	0.358
1.145	18.3	29	16.54	20.26	25.96	32.42	0.189	0.231	0.297	0.371
1.150	18.8	30	17.07	20.91	26.79	33.46	0.196	0.239	0.308	0.385
1.155	19.3	31	17.59	21.55	27.61	34.48	0.203	0.248	0.319	0.398
1.160	19.8	32	18.11	22.19	28.43	35.50	0.210	0.257	0.330	0.412
1.165	20.3	33	18.64	22.83	29.25	36.53	0.217	0.266	0.341	0.426
1.170	20.9	34	19.16	23.47	30.07	37.55	0.224	0.275	0.352	0.439
1.175	21.4	35	19.69	24.12	30.90	38.59	0.231	0.283	0.363	0.453
1.180	22.0	36	20.21	24.76	31.73	39.62	0.238	0.292	0.374	0.467
1.185	22.5	37	20.73	25.40	32.55	40.64	0.246	0.301	0.386	0.481
1.190	23.0	38	21.26	26.04	33.37	41.66	0.253	0.310	0.397	0.496
1.195	23.5	39	21.78	26.68	34.19	42.69	0.260	0.319	0.409	0.511
1.200	24.0	40	22.30	27.32	35.01	43.71	0.268	0.328	0.420	0.525
1.205	24.5	41	22.82	27.95	35.83	44.72	0.275	0.337	0.432	0.539
1.210	25.0	42	23.33	28.58	36.66	45.73	0.282	0.346	0.444	0.553
1.215	25.5	43	23.84	29.21	37.45	46.74	0.290	0.355	0.455	0.568
1.220	26.0	44	24.36	29.84	38.23	47.74	0.297	0.364	0.466	0.583
1.225	26.4	45	24.88	30.48	39.05	48.77	0.305	0.373	0.478	0.598
1.230	26.9	46	25.39	31.11	39.86	49.78	0.312	0.382	0.490	0.612
1.235	27.4	47	25.88	31.70	40.61	50.72	0.320	0.391	0.502	0.626
1.240	27.9	48	26.35	32.28	41.37	51.65	0.327	0.400	0.513	0.640
1.245	28.4	49	26.83	32.86	42.11	52.58	0.334	0.409	0.524	0.655
1.250	28.8	50	27.29	33.43	42.84	53.59	0.341	0.418	0.535	0.669
1.255	29.3	51	27.76	34.00	43.57	54.40	0.348	0.426	0.547	0.683
1.260	29.7	52	28.22	34.57	44.30	55.31	0.356	0.435	0.558	0.697
1.265	30.2	53	28.69	35.14	45.03	56.22	0.363	0.444	0.570	0.711
1.270	30.6	54	29.15	35.71	45.76	57.14	0.370	0.454	0.582	0.725
1.275	31.1	55	29.62	36.29	46.50	58.06	0.377	0.462	0.593	0.740
1.280	31.5	56	30.10	36.87	47.24	58.99	0.385	0.472	0.605	0.755
1.285	32.0	57	30.57	37.45	47.99	59.92	0.393	0.481	0.617	0.770
1.290	32.4	58	31.04	38.03	48.73	60.85	0.400	0.490	0.629	0.785
1.295	32.8	59	31.52	38.61	49.47	61.78	0.408	0.500	0.641	0.800
1.300	33.3	60	31.99	39.19	50.21	62.70	0.416	0.510	0.653	0.815
1.305	33.7	61	32.46	39.77	50.96	63.63	0.424	0.519	0.665	0.830
1.310	34.2	62	32.94	40.35	51.71	64.56	0.432	0.529	0.677	0.845
1.315	34.6	63	33.41	40.93	52.45	65.45	0.439	0.538	0.689	0.860
1.320	35.0	64	33.88	41.50	53.18	66.40	0.447	0.548	0.702	0.876
1.325	35.4	65	34.35	42.08	53.92	67.33	0.455	0.557	0.714	0.892
1.330	35.8	66	34.80	42.66	54.67	68.26	0.462	0.567	0.727	0.908
1.335	36.2	67	35.27	43.20	55.36	69.12	0.471	0.577	0.739	0.923
1.340	36.6	68	35.71	43.74	56.05	69.98	0.479	0.586	0.751	0.938
1.345	37.0	69	36.14	44.28	56.74	70.85	0.486	0.596	0.763	0.953
1.350	37.4	70	36.58	44.82	57.43	71.71	0.494	0.605	0.775	0.968
1.355	37.8	71	37.02	45.35	58.11	72.56	0.502	0.614	0.787	0.983
1.360	38.2	72	37.45	45.88	58.79	73.41	0.509	0.624	0.800	0.998
1.365	38.6	73	37.89	46.41	59.48	74.26	0.517	0.633	0.812	1.014
1.370	39.0	74	38.32	46.94	60.15	75.10	0.525	0.643	0.824	1.029
1.375	39.4	75	38.75	47.47	60.83	75.95	0.533	0.653	0.836	1.044
1.380	39.8	76	39.18	48.00	61.51	76.80	0.541	0.662	0.849	1.060
1.385	40.1	77	39.62	48.53	62.19	77.65	0.549	0.672	0.861	1.075
1.390	40.5	78	40.05	49.06	62.87	78.50	0.557	0.682	0.873	1.091
1.395	40.8	79	40.48	49.59	63.55	79.34	0.564	0.692	0.886	1.107

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60gräd. Säure	Proz. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1.400	41.2	80	40.91	50.11	64.21	80.18	0.573	0.702	0.899	1.123
1.405	41.6	81	41.33	50.63	64.88	81.01	0.581	0.711	0.912	1.138
1.410	42.0	82	41.76	51.15	65.55	81.86	0.589	0.721	0.924	1.154
1.415	42.3	83	42.17	51.66	66.21	82.66	0.597	0.730	0.937	1.170
1.420	42.7	84	42.57	52.15	66.82	83.44	0.604	0.740	0.949	1.185
1.425	43.1	85	42.96	52.63	67.44	84.21	0.612	0.750	0.961	1.200
1.430	43.4	86	43.36	53.11	68.06	84.98	0.620	0.759	0.973	1.215
1.435	43.8	87	43.75	53.59	68.68	85.74	0.628	0.769	0.986	1.230
1.440	44.1	88	44.14	54.07	69.29	86.51	0.636	0.779	0.998	1.246
1.445	44.4	89	44.53	54.55	69.90	87.28	0.643	0.789	1.010	1.261
1.450	44.8	90	44.92	55.03	70.52	88.05	0.651	0.798	1.023	1.277
1.455	45.1	91	45.31	55.50	71.12	88.80	0.659	0.808	1.035	1.292
1.460	45.4	92	45.69	55.97	71.72	89.55	0.667	0.817	1.047	1.307
1.465	45.8	93	46.07	56.43	72.31	90.29	0.675	0.827	1.059	1.323
1.470	46.1	94	46.45	56.90	72.91	91.04	0.683	0.837	1.072	1.338
1.475	46.4	95	46.83	57.37	73.51	91.79	0.691	0.846	1.084	1.354
1.480	46.8	96	47.21	57.83	74.10	92.53	0.699	0.856	1.097	1.370
1.483	47.0	97	47.45	58.13	74.49	92.96	0.704	0.862	1.105	1.380
1.485	47.1	97	47.57	58.28	74.68	93.25	0.707	0.865	1.109	1.385
1.490	47.4	98	47.95	58.74	75.27	93.98	0.715	0.876	1.122	1.400
1.491	47.5	98	48.05	58.87	75.44	94.14	0.716	0.878	1.125	1.404
1.495	47.8	99	48.34	59.22	75.88	94.75	0.723	0.885	1.134	1.417
1.498	48.0	100	48.60	59.55	76.31	95.23	0.728	0.892	1.143	1.427
1.500	48.1	100	48.73	59.70	76.50	95.52	0.731	0.896	1.147	1.433
1.505	48.4	101	49.12	60.18	77.12	96.29	0.739	0.906	1.160	1.449
1.507	48.5	102	49.25	60.34	77.32	96.50	0.742	0.909	1.165	1.454
1.510	48.7	102	49.51	60.65	77.72	97.04	0.748	0.916	1.174	1.465
1.515	49.0	103	49.89	61.12	78.32	97.79	0.756	0.926	1.187	1.481
1.520	49.4	104	50.28	61.59	78.93	98.54	0.764	0.936	1.199	1.498
1.523	49.5	105	50.41	61.76	79.14	98.77	0.768	0.941	1.205	1.504
1.525	49.7	105	50.66	62.06	79.52	99.30	0.773	0.946	1.213	1.514
1.530	50.0	106	51.04	62.53	80.13	100.05	0.781	0.957	1.226	1.531
1.535	50.3	107	51.43	63.00	80.73	100.80	0.789	0.967	1.239	1.547
1.538	50.5	108	51.67	63.30	81.11	101.26	0.795	0.974	1.247	1.558
1.540	50.6	108	51.78	63.43	81.28	101.49	0.797	0.977	1.252	1.563
1.545	50.9	109	52.12	63.85	81.81	102.16	0.805	0.987	1.264	1.579
1.547	51.0	109	52.23	63.99	82.00	102.38	0.808	0.990	1.269	1.584
1.550	51.2	110	52.46	64.26	82.34	102.82	0.813	0.996	1.276	1.593
1.555	51.5	111	52.79	64.67	82.87	103.47	0.821	1.006	1.289	1.609
1.560	51.8	112	53.22	65.20	83.50	104.30	0.830	1.017	1.303	1.627
1.563	52.0	113	53.46	65.49	83.92	104.73	0.836	1.024	1.312	1.638
1.565	52.1	113	53.59	65.65	84.08	105.03	0.839	1.027	1.316	1.644
1.570	52.4	114	53.95	66.09	84.64	105.73	0.847	1.038	1.329	1.660
1.572	52.5	114	54.07	66.24	84.88	105.93	0.850	1.041	1.334	1.666
1.575	52.7	115	54.32	66.53	85.21	106.42	0.856	1.048	1.343	1.677
1.580	53.0	116	54.65	66.95	85.78	107.10	0.864	1.058	1.356	1.692
1.585	53.3	117	55.03	67.40	86.34	107.85	0.872	1.068	1.369	1.709
1.588	53.5	118	55.25	67.69	86.74	108.25	0.877	1.075	1.378	1.720
1.590	53.6	118	55.37	67.83	86.88	108.52	0.880	1.078	1.382	1.726
1.595	53.9	119	55.73	68.26	87.44	109.21	0.889	1.089	1.395	1.742
1.598	54.0	120	55.84	68.41	87.66	109.40	0.893	1.094	1.402	1.748
1.600	54.1	120	56.09	68.70	88.00	109.92	0.897	1.099	1.409	1.759
1.605	54.4	121	56.44	69.13	88.55	110.61	0.906	1.110	1.422	1.775
1.607	54.5	121	56.56	69.23	88.71	110.76	0.909	1.114	1.426	1.781

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60gräd. Säure	Proz. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1.610	54.7	122	56.79	69.56	89.10	111.30	0.914	1.120	1.435	1.792
1.615	55.0	123	57.15	70.00	89.66	112.00	0.923	1.131	1.449	1.810
1.620	55.2	124	57.49	70.42	90.20	112.68	0.931	1.141	1.462	1.825
1.625	55.5	125	57.84	70.85	90.74	113.35	0.940	1.151	1.473	1.842
1.630	55.8	126	58.18	71.27	91.29	114.02	0.948	1.162	1.489	1.859
1.635	56.0	127	58.53	71.70	91.83	114.71	0.957	1.172	1.502	1.875
1.640	56.3	128	58.88	72.12	92.38	115.40	0.966	1.182	1.516	1.892
1.643	56.5	129	59.10	72.40	92.77	115.78	0.972	1.187	1.525	1.903
1.645	56.6	129	59.22	72.55	92.92	116.06	0.975	1.193	1.529	1.909
1.650	56.9	130	59.57	72.96	93.45	116.72	0.983	1.204	1.543	1.926
1.653	57.0	131	59.75	73.20	93.80	117.06	0.988	1.209	1.550	1.932
1.655	57.1	131	59.92	73.40	94.02	117.44	0.992	1.215	1.557	1.944
1.660	57.4	132	60.26	73.81	94.54	118.11	1.000	1.225	1.570	1.960
1.662	57.5	132	60.38	73.97	94.78	118.29	1.003	1.227	1.575	1.966
1.665	57.7	133	60.61	74.24	95.08	118.77	1.009	1.230	1.584	1.977
1.670	57.9	134	60.95	74.66	95.62	119.36	1.017	1.246	1.598	1.995
1.672	58.0	134	61.06	74.80	95.85	119.62	1.020	1.250	1.602	2.001
1.675	58.2	135	61.29	75.08	96.16	120.11	1.027	1.259	1.611	2.012
1.680	58.4	136	61.63	75.50	96.69	120.50	1.035	1.268	1.625	2.029
1.682	58.5	136	61.73	75.62	96.90	120.93	1.038	1.271	1.629	2.035
1.685	58.7	137	61.93	75.94	97.21	121.38	1.043	1.278	1.638	2.046
1.690	58.9	138	62.29	76.38	97.77	122.08	1.053	1.289	1.652	2.064
1.692	59.0	138	62.41	76.46	97.98	122.27	1.056	1.293	1.657	2.070
1.695	59.2	139	62.64	76.76	98.32	122.77	1.062	1.301	1.667	2.082
1.700	59.5	140	63.00	77.17	98.89	123.47	1.071	1.312	1.681	2.100
1.705	59.7	141	63.35	77.60	99.44	124.16	1.080	1.323	1.696	2.117
1.710	60.0	142	63.70	78.04	100.00	124.86	1.089	1.334	1.710	2.136
1.715	60.2	143	64.07	78.48	100.56	125.57	1.099	1.346	1.725	2.154
1.720	60.4	144	64.43	78.92	101.13	126.27	1.108	1.357	1.739	2.172
1.723	60.5	145	64.61	79.05	101.42	126.58	1.113	1.363	1.746	2.182
1.725	60.6	145	64.78	79.36	101.69	126.98	1.118	1.369	1.754	2.191
1.730	60.9	146	65.14	79.80	102.25	127.68	1.127	1.381	1.769	2.209
1.733	61.0	147	65.32	80.02	102.54	127.97	1.131	1.387	1.776	2.219
1.735	61.1	147	65.50	80.24	102.82	128.38	1.136	1.392	1.784	2.228
1.740	61.4	148	65.86	80.68	103.38	129.09	1.146	1.404	1.799	2.247
1.743	61.5	149	66.04	80.90	103.66	129.38	1.149	1.408	1.806	2.256
1.745	61.6	149	66.22	81.12	103.95	129.79	1.156	1.416	1.814	2.265
1.750	61.8	150	66.58	81.56	104.52	130.49	1.165	1.427	1.829	2.284
1.753	62.0	151	66.82	81.86	104.89	130.91	1.172	1.435	1.840	2.297
1.755	62.1	151	66.94	82.00	105.08	131.20	1.175	1.439	1.845	2.303
1.760	62.3	152	67.30	82.44	105.64	131.90	1.185	1.451	1.859	2.321
1.765	62.5	153	67.76	83.01	106.31	132.80	1.196	1.465	1.877	2.344
1.770	62.8	154	68.17	83.51	106.91	133.61	1.207	1.478	1.894	2.365
1.775	63.0	155	68.60	84.02	107.62	134.43	1.218	1.491	1.911	2.386
1.780	63.2	156	68.98	84.50	108.27	135.20	1.228	1.504	1.928	2.407
1.785	63.5	157	69.47	85.10	109.05	136.16	1.240	1.519	1.947	2.432
1.790	63.7	158	69.96	85.70	109.82	137.14	1.252	1.534	1.965	2.455
1.795	64.0	159	70.45	86.30	110.58	138.08	1.265	1.549	1.983	2.479
1.800	64.2	160	70.96	86.92	111.32	139.06	1.277	1.565	2.003	2.503
1.805	64.4	161	71.50	87.60	112.25	140.16	1.291	1.581	2.026	2.530
1.807	64.5	161	71.79	87.95	112.70	140.65	1.298	1.589	2.037	2.544
1.810	64.6	162	72.08	88.30	113.15	141.28	1.305	1.598	2.048	2.558
1.815	64.8	163	72.96	89.16	114.21	142.65	1.322	1.618	2.074	2.589
1.820	65.0	164	73.51	90.05	115.33	144.08	1.338	1.639	2.099	2.625

Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proz. SO_3	Proz. H_2SO_4	Proz. 60gräd. Säure	Proz. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1.821	..	...	73.63	90.20	115.59	144.32	1.341	1.643	2.104	2.628
1.822	65.1	...	73.80	90.40	115.84	144.64	1.345	1.647	2.110	2.635
1.823	...	...	73.96	90.60	116.10	144.96	1.348	1.651	2.116	2.643
1.824	65.2	...	74.12	90.80	116.35	145.28	1.352	1.656	2.122	2.650
1.825	...	165	74.29	91.00	116.61	145.60	1.356	1.661	2.128	2.657
1.826	65.3	...	74.49	91.25	116.93	146.00	1.360	1.666	2.135	2.666
1.827	...	...	74.69	91.50	117.25	146.40	1.364	1.671	2.142	2.675
1.828	65.4	...	74.86	91.70	117.51	146.72	1.368	1.676	2.148	2.682
1.829	...	...	75.03	91.90	117.76	147.04	1.372	1.681	2.154	2.689
1.830	...	166	75.19	92.10	118.02	147.36	1.376	1.685	2.159	2.696
1.831	65.5	...	75.46	92.43	118.41	147.88	1.382	1.692	2.169	2.708
1.832	...	...	75.69	92.70	118.73	148.32	1.386	1.698	2.176	2.717
1.833	65.6	...	75.89	92.97	119.07	148.73	1.391	1.704	2.184	2.727
1.834	...	...	76.12	93.25	119.43	149.18	1.396	1.710	2.191	2.736
1.835	65.7	167	76.38	93.56	119.84	149.70	1.402	1.717	2.200	2.747
1.836	...	...	76.57	93.90	120.19	150.08	1.406	1.722	2.207	2.755
1.837	...	...	76.90	94.25	120.71	150.72	1.412	1.730	2.217	2.769
1.838	65.8	...	77.23	94.60	121.22	151.36	1.419	1.739	2.228	2.782
1.839	...	...	77.55	95.00	121.74	152.00	1.426	1.748	2.239	2.795
1.840	65.9	168	78.04	95.60	122.51	152.96	1.436	1.759	2.254	2.814
1.8405	...	...	78.33	95.95	122.96	153.52	1.451	1.765	2.262	2.825
1.8410	...	...	78.69	96.38	123.45	154.20	1.448	1.774	2.273	2.838
1.8415	...	...	79.47	97.35	124.69	155.74	1.463	1.792	2.296	2.867
1.8410	...	...	80.16	98.20	125.84	157.12	1.476	1.808	2.317	2.893
1.8405	...	...	80.43	98.52	126.18	157.62	1.481	1.814	2.325	2.903
1.8400	...	...	80.59	98.72	126.44	157.94	1.483	1.816	2.327	2.906
1.8395	...	...	80.63	98.77	126.50	158.00	1.484	1.817	2.328	2.907
1.8390	...	...	80.93	99.12	126.99	158.60	1.488	1.823	2.336	2.917
1.8385	...	...	81.08	99.31	127.35	158.90	1.490	1.826	2.339	2.921

Die hier (S. 427 ff.) gegebenen Tabellen der Kais. Normal-Eichungs-Kommission beziehen sich auf den vorhin erwähnten Zweck und schreiten nach Prozenten der Schwefelsäure fort. Bequemer für den praktischen Gebrauch in den Fabriken und Laboratorien ist die Anordnung der von Lunge aus seinen mit Isler und Naef gemachten Versuchen berechneten Tabelle (S. 431 ff.). Wir geben deshalb auch diese Tabelle wieder, aber mit Umrechnung aller der Werte, welche von denen der Kais. Normal-Eichungs-Kommission um mehr als 0,1 Proz. abweichen, auf die von der Kommission gefundenen Werte. Größere Abweichungen finden sich fast garnicht unter dem spez. Gew. 1,560, wohl aber von dort bis 1,680, wo aus jetzt nicht mehr nachweisbaren Ursachen die Abweichungen bis ca. $^1/_4$ Proz. ansteigen. Einige noch etwas stärkere Abweichungen finden sich bei einigen höheren Konzentrationen, namentlich von 96 Proz. ab, wo aber die Gehaltbestimmung durch das spez. Gew. bekanntlich ganz versagt und deshalb für die Praxis gar nicht in Frage kommt. Möglicherweise kommt die stärkste vorkommende Abweichung (0,54 Proz.) bei

$99^1/_2$ Proz. daher, daß bei diesen höchsten Konzentrationen Säuren von verschiedener Darstellungsart bei gleicher chemischer Zusammensetzung doch verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen können, was Lunge schon 1883 als denkbar hingestellt hatte, und was Koechlin und Gerber (zitiert von der K. N.-E.-K. S. 167) direkt erwiesen haben. Eine größere Sicherheit als auf 0,1 Proz. wird bei den Bestimmungen in der Praxis sicher nie erreicht werden, und dieser Grad von Genauigkeit ist für alle gewöhnlichen Zwecke um so mehr ausreichend, als in beiden Fällen (bei Lunges Bestimmungen, wie auch bei denen der Kommission) von chemisch-reinen Säuren ausgegangen ist, was ja doch in der Praxis nie genau zutrifft. Übrigens benutzt die Normal-Eichungs-Kommission stets die Wasserstoffskala für die Temperaturbestimmungen, die bei 15° um 0,1° weniger als die Quecksilberskala zeigt.

Eine Tabelle der Schwefelsäureprozente für das amerikanische Aräometer gibt Elliott im Journ. Soc. Chem. Ind. **17**, 45; 1898.

Die von Richmond (Journ. Soc. Chem. Ind. **9**, 479; 1890) und Marshall (ebenda **10**, 6; 1899) aus Pickerings Beobachtungen (Journ. Chem. Soc. **57**, 63 u. 331; 1890) berechneten Tafeln, die sie für die genauesten ansehen, können das schon von vornherein nicht sein, da Pickering selbst für seine Beobachtungen keinen absoluten, nur einen relativen Wert beanspruchte, und müßten mit dem Faktor 0,9974 umgerechnet werden, wie die Abhandlung der Normal-Eichungs-Kommission S. 221 hervorhebt. Wir können sie also jedenfalls übergehen.

Temperatur-Korrektion.

Da man natürlich in der Praxis nur ausnahmsweise gerade bei 15° beobachten kann, so muß man wissen, in welcher Weise man Beobachtungen bei niedrigeren oder höheren Temperaturen auf 15° reduzieren kann. Hierfür hatte Lunge schon vor vielen Jahren auf Grund von Hunderten von Beobachtungen eine Tabelle berechnet, die in der 3. Auflage seines „Taschenbuches für Sodaindustrie etc.“ (1900) S. 156 bis 165 abgedruckt ist. Wegen Raummangels kann diese Tabelle[1]) hier nicht zum Abdruck kommen, noch weniger die 19 Hoch-Quartseiten umfassenden Tafeln aus den Abhandlungen der Normal-Eichungs-Kommission (S. 130—148). Es wird genügen, aus einer anderen Stelle dieser Abhandlungen (S. 188) einen Auszug zu geben, aus dem man die erforderliche Temperaturkorrektion leicht im Kopfe interpolieren kann.

---

[1]) Diese Tabelle stimmt bis hinunter auf 1,100 spez. Gew. = etwa 15 Proz. H_2SO_4 sehr gut mit derjenigen der K. Normal-Eichungs-Kommission; für verdünntere Säuren ist sie infolge eines jetzt nicht mehr zu ermittelnden Fehlers nicht brauchbar, was selten praktisch erheblich sein wird.

Tabelle über den Einfluß der Temperatur auf die Dichte der Schwefelsäure.

a Dichte bei $\frac{15^0}{4^0}$; α Änderung durch die Temperatur bei der Temperatur t.

a	α 0^0	α 10^0	α 20^0	α 30^0	α 40^0	α 50^0	α 60^0
1.840	+ 0.015	+ 0.005	— 0.005	— 0.015	— 0.025	— 0.034	— 0.044
1.820	16	5	5	16	26	37	47
1.800	17	5	5	16	27	37	47
1.780	17	5	5	16	27	37	47
1.760	16	5	5	16	26	36	47
1.740	16	5	5	15	25	35	45
1.720	15	5	5	15	25	35	44
1.700	15	5	5	14	24	33	43
1.680	15	5	5	14	24	33	42
1.660	14	5	5	14	23	32	41
1.640	14	5	4	14	23	32	40
1.620	14	4	4	14	22	31	40
1.600	14	4	4	13	22	31	39
1.580	14	4	4	13	22	30	39
1.560	13	4	4	13	21	30	38
1.540	13	4	4	13	21	30	38
1.520	13	4	4	13	21	29	37
1.500	13	4	4	12	21	29	37
1.480	13	4	4	12	20	28	36
1.460	12	4	4	12	20	28	36
1.440	12	4	4	12	20	28	35
1.420	12	4	4	12	19	27	35
1.400	12	4	4	12	19	27	34
1.380	12	4	4	11	19	27	34
1.360	11	4	4	11	19	26	34
1.340	11	4	4	11	19	26	33
1.320	11	3	4	11	18	26	33
1.300	11	3	3	11	18	26	33
1.280	11	3	3	11	18	25	33
1.260	11	3	3	11	18	25	32
1.240	11	3	3	10	18	24	32
1.220	10	3	3	10	17	24	31
1.200	10	3	3	10	17	23	30
1.180	10	3	3	10	16	23	29
1.160	9	3	3	9	15	22	28
1.140	8	3	3	8	14	20	27
1.120	8	2	2	8	14	19	25
1.100	7	2	2	7	13	18	24
1.080	6	2	2	7	12	17	23
1.060	5	2	2	6	10	16	21
1.040	3	1	1	5	9	14	20
1.020	2	1	1	4	8	13	18
1.010	2	1	1	4	7	12	17

Natürlich muß man bei Temperaturen unter 15° die Werte der Spalte α von den beobachteten abziehen, bei Temperaturen über 15° muß man sie zuzählen, um den Wert bei 15° zu ermitteln. Auf eine von P. Fuchs (Zeitschr. f. angew. Ch. **11**, 950; 1898) berechnete Tabelle kann hier nur hingewiesen werden.

Die folgende, in der chemischen Fabrik Griesheim ermittelte Tabelle wird manchem Praktiker willkommen sein:

Reduktion der Grädigkeit von Schwefelsäure zwischen 65 und 66° Baume auf 15° C.

Man sucht die gefundenen Zehntelgrade in der ersten Vertikalspalte und die beobachtete Temperatur in der ersten Horizontalzeile. Diejenige Zahl, welche senkrecht unter der beobachteten Temperatur und auf einer Linie mit der beobachteten Grädigkeit steht, zeigt die Grädigkeit bei 15° an.

° B	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.	18° C.	19° C.
65.00	64.80	64.84	64.88	64.92	64.96	65.00	65.04	65.08	65.12	65.16
65.10	64.90	64.94	64.98	65.02	65.06	65.10	65.14	65.18	65.22	65.26
65.20	65.00	65.04	65.08	65.12	65.16	65.20	65.24	65.28	65.32	65.36
65.30	65.10	65.14	65.18	65.22	65.26	65.30	65.34	65.38	65.42	65.46
65.40	65.20	65.24	65.28	65.32	65.36	65.40	65.44	65.48	65.52	65.56
65.50	65.30	65.34	65.38	65.42	65.46	65.50	65.54	65.58	65.62	65.66
65.60	65.40	65.44	65.48	65.52	65.56	65.60	65.64	65.68	65.72	65.76
65.70	65.50	65.54	65.58	65.62	65.66	65.70	65.74	65.78	65.82	65.86
65.80	65.60	65.64	65.68	65.72	65.76	65.80	65.84	65.88	65.92	65.96
65.90	65.70	65.74	65.78	65.82	65.86	65.90	65.94	65.98	66.02	66.06
66.00	65.80	65.84	65.88	65.92	65.96	66.00	66.04	66.08	66.12	66.16

° B	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	26° C.	27° C.	28° C.	29° C.	30° C.
65.00	65.20	65.24	65.28	65.32	65.36	65.40	65.44	65.48	65.52	65.56	65.60
65.10	65.30	65.34	65.38	65.42	65.46	65.50	65.54	65.58	65.62	65.66	65.70
65.20	65.40	65.44	65.48	65.52	65.56	65.60	65.64	65.68	65.72	65.76	65.80
65.30	65.50	65.54	65.58	65.62	65.66	65.70	65.74	65.78	65.82	65.86	65.90
65.40	65.60	65.64	65.68	65.72	65.76	65.80	65.84	65.88	65.92	65.96	66.00
65.50	65.70	65.74	65.78	65.82	65.86	65.90	65.94	65.98	66.02	66.06	66.10
65.60	65.80	65.84	65.88	65.92	65.96	66.00	66.04	66.08	66.12	66.16	66.20
65.70	65.90	65.94	65.98	66.02	66.06	66.10	66.14	66.18	66.22	66.26	66.30
65.80	66.00	66.04	66.08	66.12	66.16	66.20	66.24	66.28	66.32	66.36	66.40
65.90	66.10	66.14	66.18	66.22	66.26	66.30	66.34	66.38	66.42	66.46	66.50
66.00	66.20	66.24	66.28	66.32	66.36	66.40	66.44	66.48	66.52	66.56	66.60

Die Werte aller obigen Tabellen gelten, was sehr zu beachten ist, für chemisch reine Säure. Bei Schwefelsäuren des Handels sind die spez. Gewichte der höchsten Konzentrationen erheblich höher, aber bei Säure aus verschiedenen Fabriken zu ungleichmäßig, um die Aufstellung von Tabellen zu gestatten. Von Einfluß auf das spez. Gewicht ist der Gehalt der Nitrose an salpetriger

Säure und der Gehalt der Kammersäure und der konzentrierteren Säuren an schwefliger Säure, schwefelsaurem Blei, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes, Arsen und Eisen. Diese kommen gewöhnlich in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als daß sie ihr spez. Gewicht stark beeinflussen könnten; doch können entschieden Fälle eintreten, wo eine Schwefelsäure mit Eisen-, Aluminium- oder Natriumsalzen etc. stark verunreinigt ist. Das Eisen kann herrühren z. B. von Pyritstaub, das Aluminium von der Füllung des Glovers oder von dem zur temporären Dichtung von Lecken viel angewendeten feuerfesten Ton, das Natrium von Lösungen von Chilisalpeter oder Glaubersalz, die manchmal durch Unachtsamkeit in die Kammern gelangen; selbst Zink hat Lunge darin in ganz deutlicher Menge gefunden, nachdem ein Bleilöter seinen Wasserstoffapparat direkt in die Kammer entleert hatte. Die Salpetersäure, welche in der aus Nitriersäure zurückgewonnenen Schwefelsäure in merklicher Menge vorkommen kann, wirkt ebenfalls erhöhend auf das spez. Gewicht.

Über den Einfluß der Verunreinigungen auf das spez. Gewicht der Schwefelsäuren vgl. Lunges Handbuch der Sodaindustrie, 3. Aufl. I, 157 ff. und S. 1091; außerdem eine Arbeit von Marshall (Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 1503; 1902) und insbesondere die Untersuchungen von 61 Handelssäuren durch die Normal-Eichungs-Kommission (Abhandlungen V, S. 243 ff.). Bei letzteren zeigten sich, wie begreiflich, am unreinsten die Gloversäuren (Differenzen zwischen dem nach der Tabelle und dem aus der Analyse gefundenen Prozentgehalt von 0,50—1,87 Proz.). „Technisch-reine" Kammersäuren zeigten Differenzen von 0,01 bis 0,26 Proz., Säuren von 60° B. solche von 0,03 (ausnahmsweise) bis 1,55 Proz., Säuren von 66° B., durch den Kammerprozeß gewonnen, von 0,24 bis 0,76, einmal nur 0,02 Proz., arsenfrei gemacht 0,09 bis 0,65 Proz. Bei nach dem Kontaktverfahren gemachten Säuren betrugen die Differenzen nur 0,02 bis 0,23 Proz., bei aus Schwefelwasserstoff hergestellten sogar nur 0,02 bis 0,18 Proz.

Da ohnehin die Differenzen der spezifischen Gewichte bei hochprozentigen Säuren sehr geringe sind und gerade bei den hochprozentigen Säuren des Handels die stets vorhandenen Verunreinigungen das spezifische Gewicht in ganz merklichem Grade (in erhöhendem Sinne) verändern, so sollten bei Säuren von über 90 Proz. H_2SO_4 die Tabellen nur für den inneren Gebrauch in der Fabrik angewendet werden, der Verkauf der Säure dagegen nur auf Grund einer vorgenommenen Analyse stattfinden.

Qualitative Prüfung der Schwefelsäure auf Verunreinigungen.

In der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels können vorhanden sein: Sulfate von Natrium (seltener Kalium), Ammonium, Calcium, Aluminium, Eisen und Blei, ausnahmsweise auch von Zink

Schmelzpunkte von Schwefelsäure nach Knietsch (Ber. **34**, 4100; 1901), ergänzt durch Hinzufügung der entsprechenden Gehalte an H_2SO_4. Als Schmelzpunkt ist die Temperatur angenommen, bei der die abgekühlte Säure, in der die Krystallbildung begonnen hat, verharrt, wenn man sie aus der Kältemischung herausnimmt, bis die Erstarrung beendigt ist.

Schwefelsäure					
Ges. SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	Schmelzpunkt	Ges. SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	Schmelzpunkt
1	1.22	— 0.6°	69	84.52	+ 7.0°
2	2.45	— 1.0°	70	85.75	+ 4.0°
3	3.67	— 1.7°	71	86.97	— 1.0°
4	4.90	— 2.0°	72	88.20	— 7.2°
5	6.12	— 2.7°	73	89.42	— 16.2°
6	7.35	— 3.6°	74	90.65	— 25.0°
7	8.57	— 4.4°	75	91.87	— 34.0°
8	9.80	— 5.3°	76 sog.	93.10	— 32.0°
9	11.02	— 6.0°	77 66°	94.83	— 28.2°
10	12.25	— 6.7°	78 Bé.	95.05	— 16.5°
11	13.47	— 7.2°	79	96.77	— 5.2°
12	14.70	— 7.9°	80	98.00	+ 3.0°
13	15.92	— 8.2°	81	99.25	+ 7.0°
14	17.15	— 9.0°	81.63	100.00	+ 10.0°
15	18.37	— 9.3°	82	—	+ 8.2°
16	19.60	— 9.8°	83	—	— 0.8°
17	20.82	— 11.4°	84	—	— 9.2°
18	22.05	— 13.2°	85	—	— 11.0°
19	23.27	— 15.2°	86	—	— 2.2°
20	24.50	— 17.1°	87	—	+ 13.5°
21	25.72	— 22.5°	88	—	+ 26.0°
22	26.95	— 31.0°	89	—	+ 34.2°
23	28.17	— 40.1°	90	—	+ 34.2°
—	—	unter	91	—	+ 25.8°
—	—	— 40.0°	92	—	+ 14.2°
61	74.72	— 40.0°	93	—	+ 0.8°
62	75.95	— 20.0°	94	—	+ 4.5°
63	77.17	— 11.5°	95	—	+ 14.8°
64	78.40	— 4.8°	96	—	+ 20.3°
65	79.62	— 4.2°	97	—	+ 29.2°
66	80.85	+ 1.2°	98	—	+ 33.8°
67	82.07	+ 8.0°	99	—	+ 36.0°
68	83.39	+ 8.0°	100	—	+ 40.0°

und Kupfer; Arsen, Selen, Thallium, Titan; ferner Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, Salzsäure, schweflige Säure, Flußsäure.

Das Acidum sulfuricum purissimum wird nach Krauch (Die Prüfung der chem. Reagentien S. 40) geprüft auf Rückstand, Salpetersäure, Selen, reduzierende Substanzen, Blei, sonstige Metalle, Arsen, Ammon und Halogene.

Siedepunkte von Schwefelsäuren. (Lunge, Ber. **11**, 370; 1878.)

Proz. SO_4H_2	Spez. Gewicht	Baumé	Siedepunkt	Proz. SO_4H_2	Spez. Gewicht	Baumé	Siedepunkt	Proz. SO_4H_2	Spez. Gewicht	Baumé	Siedepunkt
5	1.031	4.2	101°	56	1.459	45.4	133°	82	1.758	62.2	218.5°
10	1.069	9.2	102	60	1.503	48.3	141.5	84	1.773	63.0	227
15	1.107	13.9	103.5	62.5	1.530	50.0	147	86	1.791	63.8	238.5
20	1.147	18.5	105	65	1.557	51.6	153.5	88	1.807	64.4	251.5
25	1.184	22.4	106.5	67.5	1.585	53.3	161	90	1.818	65.0	262.5
30	1.224	26.4	108	70	1.615	55.0	170	91	1.824	65.3	268
35	1.265	30.2	110	72	1.639	56.3	174.5	92	1.830	65.45	274.5
40	1.307	33.9	114	74	1.661	57.4	180.5	93	1.834	65.65	281.5
45	1.352	37.6	118.5	76	1.688	58.8	189	94	1.837	65.8	288.5
50	1.399	41.1	124	78	1.710	60.0	199	95	1.840	65.9	295
53	1.428	43.3	128.5	80	1.733	61.0	207				

Kontraktion C (in ccm) beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser zu 1 kg einer p Prozent haltenden Lösung bei 15°.
(Abh. Norm.-Eich.-Komm. **5**, 5; 1904.)

p %	C	p %	C	p %	C	p %	C	p %	C
1	2.4	21	40.9	41	70.5	61	93.6	81	100.9
2	4.6	22	42.7	42	71.7	62	94.6	82	99.8
3	6.6	23	44.4	43	72.9	63	95.5	83	98.3
4	8.6	24	46.2	44	74.0	64	96.4	84	96.4
5	10.5	25	47.9	45	75.2	65	97.3	85	94.0
6	12.5	26	49.5	46	76.4	66	98.1	86	91.1
7	14.4	27	51.2	47	77.6	67	98.8	87	87.6
8	16.4	28	52.8	48	78.8	68	99.6	88	83.7
9	18.4	29	54.3	49	80.0	69	100.2	89	79.2
10	20.3	30	55.9	50	81.2	70	100.8	90	74.3
11	22.2	31	57.4	51	82.3	71	101.4	91	69.0
12	24.2	32	58.8	52	83.5	72	101.9	92	63.3
13	26.1	33	60.2	53	84.7	73	102.3	93	57.1
14	28.0	34	61.6	54	85.9	74	102.6	94	50.0
15	29.9	35	63.0	55	87.0	75	102.8	95	43.6
16	31.8	36	64.3	56	88.2	76	102.9	96	36.2
17	33.6	37	65.6	57	89.3	77	102.9	97	28.3
18	35.5	38	66.8	58	90.4	78	102.7	98	19.8
19	37.3	39	68.1	59	91.5	79	102.3	99	10.4
20	39.1	40	69.3	60	92.6	80	101.7	100	0.0

Allgemeine Prüfung auf gasförmige Verunreinigungen nach Waringtón. Man schüttelt 2 kg der Säure (ohne Verdünnung) in einer nur halb damit angefüllten Flasche heftig um, wodurch sich die in der Flasche enthaltene Luft mit den in der Säure aufgelösten Gasen sättigt. Man prüft dann auf a) schweflige Säure mit Jodstärkepapier, b) auf die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs mit Jodkaliumstärkepapier. Nur ein großer Überschuß von schwefliger Säure könnte das

durch das zweite Gas gebläute Papier wieder entfärben. Schwefelwasserstoff würde ebenso wie schweflige Säure wirken können.

Schweflige Säure. Schwach gebläute Jodstärkelösung wird dadurch entfärbt; oder man führt die schweflige Säure durch Zink oder Aluminium in Schwefelwasserstoff über und prüft auf letzteren mit Bleipapier oder einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium. (Sehr empfindliche Prüfung.)

Salzsäure. 2 g werden auf 30 ccm verdünnt und einige Tropfen Lösung von salpetersaurem Silber zugegeben; es soll bei Acid. sulfuric. puriss. keine Veränderung entstehen. Der Chlorgehalt der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels stammt vom Salzgehalt des Natronsalpeters.

Die qualitative Prüfung auf Spuren von Stickstoffsäuren geschieht am besten mit Diphenylamin. Man löst es in etwa der 100 fachen Menge reiner Schwefelsäure, die man mangels einer ganz reinen Säure vorher durch Kochen mit ganz wenig Ammonsulfat von Stickstoffsäuren befreien kann und mit etwa $^1/_{10}$ Volumen Wasser versetzt. Die Lösung kann man sofort anwenden oder beliebig aufbewahren; doch wird sie nach einiger Zeit mißfarbig und weniger empfindlich. Um konzentrierte Schwefelsäure auf Stickstoffsäuren zu prüfen, gießt man etwa 2 ccm davon in ein Spitzgläschen und läßt ca. 1 ccm Diphenylaminlösung so zufließen, daß sich die Schichten nur allmählich mischen; bei verdünnteren Säuren oder anderen leichteren Flüssigkeiten verfährt man umgekehrt, da hier die Diphenylaminlösung schwerer ist. Die kleinsten Spuren von Stickstoffsäuren geben sich durch Auftreten einer prachtvoll blauen Färbung in der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten kund. (Vgl. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 345; 1894, Alvarez, Chem. News **91**, 155; 1905, Frerichs, Chem. Zentr.-Bl. **1905**, I., 957, Hinrichs, ebenda II., 1285, Raikow, Österr. Chem.-Ztg. **7**, 557; 1905, Wieland und St. Gambarjan, Ber. **39**, 1499; 1906, Soltsien, Pharm. Ztg. **51**, 765; 1906.)

Bei Gegenwart von Selen, welches dieselbe Reaktion mit Diphenylamin gibt, erkennt man etwas größere Mengen von Stickstoffsäuren durch Entfärben von Indigolösung, die geringsten Spuren durch Rotfärbung einer Lösung von Brucinsulfat. Das Selen selbst erkennt man in der Schwefelsäure durch Zusatz von konzentrierter Ferrosulfatlösung, welche damit einen braunroten Niederschlag gibt, der nicht mit der durch NO verursachten bloßen Färbung verwechselt werden darf, die von dem Eisensalz der Nitrosisulfonsäure (Sulfonitronsäure, s. S. 157) herrührt.

Die salpetrige Säure wird durch viele sehr empfindliche Reaktionen nachgewiesen, welche nicht zugleich die Salpetersäure anzeigen. Eine derselben ist die Bläuung der Jodkaliumstärkelösung oder noch besser der Jodzinkstärkelösung. Namentlich wird sie auch sehr leicht durch die Bildung von Azofarbstoffen angezeigt, worauf Grieß zuerst aufmerksam machte. Er

empfahl dafür die mit Metadiamidobenzol entstehende Gelbfärbung und als noch viel empfindlicher die Rosafärbung mit Sulfanilsäure und α-Naphtylamin. Ein Nachteil hierbei ist der Umstand, daß die Lösung des α-Naphtylamins selbst bei Anwendung eines ganz weißen Salzes nach kurzer Zeit sich dunkel färbt, und das Reagens dadurch an Empfindlichkeit einbüßt. Auch tritt bei sehr verdünnten Lösungen, wie 1 : 1000 Millionen, die Reaktion nur so langsam ein, daß man nicht ganz sicher sein kann, ob die salpetrige Säure nicht aus der Luft stammt. Durch Erwärmen kann man die Zeit bedeutend abkürzen, aber auch dann kann es noch 15—20 Minuten dauern.

Ilosvay (Bull. Soc. Chim. [3] **2**, 317; 1889) fand, daß die Anwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure oder Salzsäure die Zeit der Reaktion außerordentlich abkürzt und zugleich die Farbe viel intensiver macht. Auch beseitigt er den Nachteil der Dunkelfärbung des Naphtylamins dadurch, daß er etwas festes Naphtylamin mit Wasser kocht und nur die von dem Rückstande noch heiß abgegossene wässerige Lösung benutzt, und gründet darauf folgende Vorschrift. Man löse 1. 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure, 2. koche man 0,1 g festes Naphtylamin mit 20 ccm Wasser, gieße die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab und versetze sie mit 150 ccm verdünnter Essigsäure. Man setze zu der auf salpetrige Säure zu prüfenden Lösung (etwa 20 ccm) einige ccm der Sulfanilsäurelösung, erwärme auf 70—80° und setze dann die Naphtylaminlösung zu. Bei einem Gehalte von 1 : 1000 Millionen an salpetriger Säure tritt die Rotfärbung (Bildung des Azofarbstoffes) schon nach einer Minute ein; bei verhältnismäßig großen Mengen von salpetriger Säure, etwa 1 : 1000, bekommt man nur eine gelbe Lösung, wenn man nicht eine konzentriertere Naphtylaminlösung anwendet.

Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **2**, 666; 1889) gießt die nach Ilosvays Angabe bereiteten Lösungen von Sulfanilsäure und Naphtylamin gleich zusammen und hält sie als Reagens in einer gut verschlossenen Flasche vorrätig. Ausschluß des Lichtes bei Aufbewahrung der Mischung ist ganz unnötig, dagegen Fernhalten von Luft wegen einer möglichen Verunreinigung durch salpetrige Säure natürlich wesentlich. Durch diese Vereinigung beider Reagentien zu einer einzigen Flüssigkeit wird eine Verunreinigung derselben mit salpetriger Säure aus der Luft gleich in der Flasche durch ihre eigene Rötung angezeigt. Eine solche gerötete Lösung ist sofort wieder brauchbar zu machen, wenn man sie mit Zinkstaub schüttelt und filtriert.

Daß auch bei Anwendung dieses gemischten Reagens die Reaktion durch Erwärmung auf 70—80° beschleunigt wird, wie es Paepe hervorhebt (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 789; 1898), ist nach der Beobachtung von Ilosvay selbstverständlich und war auch von Lunge so durchgeführt worden (vgl. unten bei der quantitativen Anwendung dieser Methode).

Die von Riegler (Zeitschr. f. anal. Chem. **35**, 677; 1896; **36**, 306, 377, 665; 1897) empfohlene Naphtionsäure bzw. Natriumnaphtionat + β-Naphtol hat vor dem Grießschen Reagens keinen Vorzug und ist nach eigener Angabe des Erfinders nicht einmal so empfindlich ($1 : {}^1/_{100}$ Millionstel). Er will sein Reagens auch kolorimetrisch anwenden.

H. Erdmann (Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 33; 1900) verwendet salzsaure Sulfanilsäurelösung oder besser *p*-Amidobenzoesäureester und das saure Alkalisalz der 1-Amido-8-Naphtol-4, 6-Disulfosäure (auch Amidonaphtol-*K*-säure genannt und als „Wasserprüfungsreagens-Bagdad" im Handel), wodurch eine leuchtend bordeauxrote Färbung entsteht. Mennicke (ebend. S. 235, 711) verteidigt diese Methode gegenüber gewissen Einwürfen; nach ihm zeigt sie 1 T. $NaNO_2$ in 2000 Mill. Tn. Wasser an.

Brucin in schwefelsaurer Lösung zeigt bei großem Überschusse von Schwefelsäure nur Salpetersäure, nicht salpetrige Säure an; letztere reagiert auf Brucin nur in Lösungen, welche auf 1 Schwefelsäure 2 Wasser oder darüber enthalten. Um nur auf Salpetersäure zu reagieren, muß die Lösung wenigstens zu ${}^2/_3$ ihres Volums aus konz. Schwefelsäure bestehen, z. B. 1 ccm einer Lösung von 0,2 g in 100 ccm starker Schwefelsäure auf 50 ccm der zu prüfenden Lösung. Bei 0,01 mg Nitrat-Stickstoff wird die Farbe rot, dann orange und zuletzt goldgelb (vgl. L. W. Winkler, Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 170; 1901 und Lunge, ebend. S. 241).

Flußsäure ist nachzuweisen durch Erwärmen in einer Platinschale, die man mit einer Glasplatte bedeckt, welche mit Wachs überzogen ist und darin eingeritzte Figuren enthält.

Ammoniak. 2 g Säure werden mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt, mit einer Lösung von 3—4 g Kali caustic. puriss. übersättigt und mit 10—15 Tropfen Neßlers Reagens versetzt; es darf keine deutlich gelbe und auch keine braunrote Färbung eintreten.

Krauch konstatierte bei dieser Prüfung noch deutliche gelbe Färbung und Trübung bei Zusatz von 1 mg NH_3 zu 100 g konzentrierter Schwefelsäure. Gintl fand einmal in einer Probe von Acid. sulfuric. puriss. 5 Proz. Ammoniumsulfat, was jedenfalls davon herrührte, daß bei der Entfernung der Stickstoffsäuren aus Versehen ein enormer Überschuß von jenem Reagens zugesetzt worden war.

Nachweisung von festen Verunreinigungen: Blei wird durch Trübung beim Vermischen mit dem 5fachen Volumen starken Alkohols angezeigt oder durch Zufügung von 1—2 Tropfen zu Salzsäure, größere Mengen davon schon durch einfaches Verdünnen der Säure mit Wasser. Der Niederschlag ist vor dem Lötrohr usw. zu prüfen.

Eisen. Man kocht mit einem Tropfen reiner Salpetersäure, verdünnt ein wenig, läßt erkalten und setzt Rhodanlösung im Überschuß zu. Um sich zu vergewissern, daß eine auftretende rote

Farbe nicht von der Salpetersäure herrührt, macht man eine Kontrollprobe mit dieser allein.

Venable (Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 699; 1889) verwendet ein Gemisch von Kobaltnitrat mit starker Salzsäure. Die blaue Flüssigkeit wird durch Spuren von Eisenoxydsalzen grün, Eisenoxydulsalze verändern sie nicht.

Eisenhaltige Schwefelsäure löst Codein mit blauer Farbe (Kander, Jahres-Ber. **1887**, 2185).

Selen erkennt man durch Zusatz von Ferrosulfat, das (schneller beim Erwärmen) eine rote Farbe und später einen roten Niederschlag gibt. Dasselbe tut noch besser schweflige Säure, beide nach einigen Stunden schon bei Gegenwart von 0,01 Proz. Se. Beide Proben können indes täuschen, da das Eisensalz der Nitrosisulfonsäure (Sulfonitronsäure, s. S. 157) ähnliche Färbungen liefern kann. Littmann (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1089; 1906) verwendet zum qualitativen Nachweis von Selen folgendes Verfahren: Die selenigsäurehaltige Schwefelsäure wird in verdünntem Zustande mit einem Jodkaliumkörnchen versetzt, das ausgeschiedene Jod mit überschüssigem Natriumthiosulfat aufgenommen, wobei das rote Selen in feinsuspendiertem Zustande zurückbleibt, um nach kurzer Zeit infolge des Thiosulfatüberschusses in die citronengelbe Schwefelverbindung überzugehen. Bei sehr geringen Mengen oder in sehr mißfarbenen Säuren scheidet man das Selen durch Elektrolyse kathodisch ab und prüft es weiter nach dem Auflösen in einem Tropfen Salpetersäure.

Weniger empfindlich ist als Reagens auf Selen Codein, das erst 0,5 Proz. Selen anzeigt (Jouve, Chem. Zentralbl. **1901**, I, 1389; Orlow, ebend. I, 480). Selensäure wird durch alle diese Reagentien nicht erkannt, wohl aber, wie auch selenige Säure, durch Acetylen, das schon 0,001 Proz. Selen durch Rotfärbung anzeigt. Ein wenig Salzsäure beschleunigt die Abscheidung des Selens, das sich in der heißen Schwefelsäure mit grüner Färbung auflöst.

Nachweisung und annähernde Bestimmung des Arsens in Schwefelsäure[1]**).**

Die Prüfung hierauf ist stets wichtig und ist unerläßlich, wenn die Säure entweder als reine verkauft wird, oder wenn sie für Herstellung von Substanzen benutzt wird, die direkt oder indirekt in den menschlichen Körper gelangen, z. B. Glukose, Weinsäure, Mineralwasser, Preßhefe usw. Aus Pyrit dargestellte Schwefelsäure enthält, wenn nicht besonders gereinigt, gewöhnlich 0,1—0,2 Proz. As_2O_3, ausnahmsweise 1 Proz. und darüber.

Ganz besondere Aufmerksamkeit ist diesem Gegenstande in England geschenkt worden, nachdem im Jahre 1900 infolge des Ge-

[1]) S. hierzu den Bericht der Internat. Analysen-Kommission 1906, erstattet von G. Lunge, S. 280 ff.

nusses von Bier, das mit Zusatz von arsenhaltiger Glukose gebraut war, die ihren Arsengehalt der bei ihrer Fabrikation verwendeten Schwefelsäure verdankte, viele Personen erkrankt und mehrere gestorben waren. Eine Menge von Arbeiten sind infolge davon gemacht worden, deren wesentlichen Inhalt wir bei der großen Wichtigkeit der Sache hier wiedergeben wollen (s. hierzu Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 159; 1904).

Von den verschiedenen Proben auf Arsen ist weitaus am meisten verbreitet diejenige von Marsh, in England neuerdings richtiger bezeichnet als Probe von Marsh-Berzelius, nächstdem diejenige von Reinsch und die von Gutzeit.

Nach Hehner (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 188; 1901) enthält gewöhnliche Pyritsäure durchschnittlich 0,2 Proz. Arsenik (As_2O_3); nach der Reinigung kann sie als genügend für den Verbrauch auch für die oben erwähnten Zwecke betrachtet werden, wenn sie nicht über 0,05 mg As_2O_3 in 10 g, d. h. 1 T. As_2O_3 auf 200000 Säure enthält. Häufig enthält sie nach der Reinigung viel weniger, aber absolut frei von Arsen ist wohl keine aus Pyrit, vielleicht nicht einmal die aus sizilianischem Schwefel gemachte Säure, während man dies eher von der durch Katalyse erhaltenen Säure erwarten kann. Beträge von 0,001 mg Arsenik lassen sich schon bestimmt und ohne wesentliche Schwierigkeit nachweisen.

A. Die Probe von Marsh-Berzelius.

Die eigentliche Probe von Marsh (1827) besteht nur in der Bildung eines schwarzen Fleckes, wenn man eine Wasserstoffflamme, die Arsenwasserstoff enthält, auf ein kaltes Porzellanstück richtet. Für genauere Zwecke kombiniert man sie meist nach dem Vorschlage von Berzelius damit, daß man das arsenhaltige Wasserstoffgas in einer Glasröhre erhitzt, wobei metallisches Arsen als Spiegel ausgeschieden wird. Eine ausführliche Beschreibung der Prinzipien in der Ausführung dieses Verfahrens findet sich z. B. in Treadwell, Qual. Anal., 2. Aufl., S. 174 ff. Hier ist vorgeschrieben, dem eigentlichen Marsh-Apparate noch einen gewöhnlichen Wasserstoffapparat vorzulegen, um die Luft vorher auszutreiben; gewöhnlich geschieht die Wasserstoffentwickelung wohl auch heut (wie früher immer) nur in dem Marshschen Kolben selbst, wie dies auch in der nun folgenden ausführlichen Vorschrift angenommen ist, welche das Ergebnis der durch das Unglück von 1900 verursachten höchst sorgfältigen Untersuchungen der englischen Chemiker enthält.

Die Arsenik-Kommission des Londoner Bezirksvereins der Society of Chemical Industry (Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 94; 1902) gibt eine genaue Anweisung zur Nachweisung und annähernden Bestimmung von Arsen in Bier, Brauer-Ingredienzien, Nahrungsmitteln und Brennmaterial, die mutatis mutandis auch für Schwefelsäure gilt und daher in allen wesentlichen Stücken hier

wiedergegeben werden soll. Als beste Methode wird die von Marsh-Berzelius empfohlen. Man verwendet dazu folgende Materialien.

1. „Reine" Salzsäure des Handels wird auf 1,10 spez. Gew. verdünnt, 5 ccm Bromwasser pro Liter, darauf ein Überschuß von SO_2 als Gas oder Lösung zugesetzt, und die Mischung mindestens 12 Stunden stehen gelassen. Man kocht dann bis $^1/_5$ verflüchtigt ist, wobei sicher alles Arsen fortgeht. Der Rückstand kann direkt oder nach Destillation verwendet werden.

2. Zu $^1/_2$ Liter „reiner Schwefelsäure" setzt man einige Gramm Kochsalz und destilliert aus einer nicht tubulierten Retorte ca. 50 ccm ab, die alles Arsen enthalten. Der Rückstand wird mit 4 Vol. Wasser verdünnt.

3. Salpetersäure (zur Zerstörung der organischen Substanz) kann man im Handel leicht arsenfrei haben; sie muß aber darauf geprüft werden.

Die Säuren sollen nie lange aufbewahrt, sondern frisch bereitet werden. Für Aufbewahrung sollte man Jenaer Glas anwenden, da gewöhnliches Glas Spuren von Arsen enthalten kann.

4. Arsenfreies Zink kann man im Handel haben. Man muß es umschmelzen und durch Eingießen aus einiger Höhe in kaltes Wasser granulieren. Nach Allen soll es jedenfalls eine Spur Eisen enthalten behufs regelmäßiger Entwickelung von Wasserstoff und Bildung brauner, gleichmäßiger Arsenspiegel.

5. Kalk kann arsenfrei erhalten werden; leichter noch kann man Magnesia arsenfrei bekommen, die dieselben Dienste leistet. (Diese Materialien kommen nur bei Einäscherung organischer Substanzen in Frage.)

6. Chlorcalcium enthält oft Arsen. Man muß es daher mit starker Salzsäure befeuchten, schmelzen und wieder granulieren.

Der Apparat, der in Fig. 141 gezeigt wird, ist im Folgenden beschrieben: Eine Flasche oder Kolben von ca. 200 ccm Inhalt *a* ist mit einem Kork, Kautschukstopfen oder eingeschliffenen Glasstopfen versehen (Tyrer zieht letzteres vor, weil man ihn besser reinigen kann), durchbohrt von der Hahnröhre *b* mit 50 ccm fassendem Trichter und dem Ausgangsrohre *c*, das mit dem weiteren Rohre *d* verbunden ist. Letzteres enthält bei *e* eine Rolle von mit Bleiacetat getränktem und dann getrocknetem Fließpapier oder eine ebenso behandelte Schicht Watte, *f* ist ein Wattepfropfen, *g* eine Schicht gekörnten Chlorcalciums, *h* ein dicker Wattepfropf (s. hierzu aber S. 451). Hieran schließt sich ein Rohr aus hartem Glase *i*, ausgezogen in ein dünnes Rohr *k* von solchem äußeren Durchmesser, daß es da, wo der Arsenspiegel sich befindet, durch Nr. 13 der Birminghamer Drahtlehre (0,092 Zoll Dicke = 2,34 mm) gerade hindurchgehen kann. Der Bunsenbrenner *l* soll das weitere Rohr *i* auf eine Strecke von 25 mm gerade vor der Verengerung zur Rotglut bringen, was durch eine Rolle von mäßig feinem Kupferdrahtnetz um dieses Stück gleichmäßiger gelingt.

Verfahren. Man bringt ca. 20 g Zink in *a*, spült es mit Wasser ab, stellt alle Verbindungen her und läßt aus *b* Säure ein-

fließen, bis lebhafte Gasentwickelung eintritt. Wenn die Wasserstoffflamme[1]), welche während der Erhitzung von *i* so gleichförmig wie möglich etwa 6 mm hoch brennen sollte, eine runde, nicht spitze Oberfläche zeigt, so ist alle Luft ausgetrieben. Man stellt dann den Bunsenbrenner unter *i*, wie gezeigt, und läßt noch 10—20 ccm Säure (nach Bedarf) nachlaufen. Bei guten Materialien entsteht in einer halben Stunde kein Spiegel. Man muß sich vorsehen, daß nicht beim Einlassen der Säure eine Luftblase mitgerissen wird, was den Spiegel schwarz und ungleich machen würde, während er braune

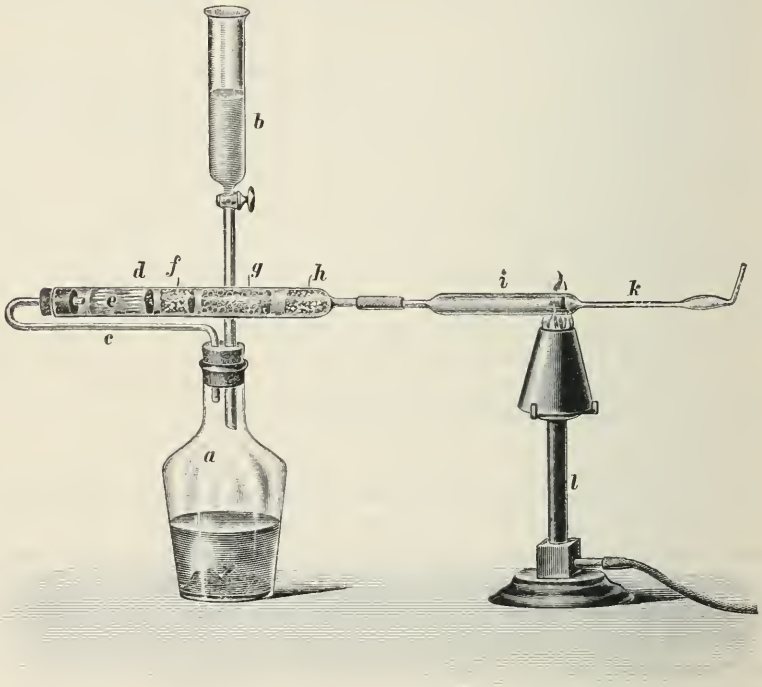


Fig. 141.

Farbe zeigen soll. Sollte der blinde Versuch schlecht ausfallen, so muß man durch methodische Veränderungen ausmitteln, wo der Fehler liegt.

Ist alles in Ordnung, so stellt man eine Serie von Vergleichsspiegeln in folgender Art her. Man bereitet eine salzsaure Lösung von Arsenigsäureanhydrid, die pro ccm 0,001 mg As_2O_3 enthält, durch Verdünnung einer stärkeren Lösung mit Wasser. Nachdem man ein neues Rohr *i k* vorgelegt hat, werden 2 ccm = 0,002 mg

[1]) Ein Zurückschlagen der Flamme ist nicht zu befürchten, da die Watte in *d* dies hindert.

As_2O_3 eingeführt. Wenn das Zink „aktiv" ist, bekommt man nach 20 Minuten einen deutlichen braunen Spiegel (manche „inaktive" Sorten Zink geben aus unbekannten Gründen mit sehr kleinen Mengen Arsen keinen Spiegel). Man schmilzt den den Spiegel enthaltenden Teil von *i k* ab, während er noch mit Wasserstoff gefüllt ist; in Berührung mit Luft verblassen die Spiegel. Ebenso macht man Spiegel mit 0,004, 0,006, 0,008 und 0,01 mg As_2O_3, die man bezeichnet und auf weißer Unterlage fixiert. Jedem einzelnen Versuche muß immer ein blinder Versuch von mindestens 20 Minuten vorhergehen.

Salzsäure gibt dichtere Spiegel mit sehr kleinen Mengen Arsen. Je nachdem man diese oder Schwefelsäure verwendet, muß man auch die Vergleichsspiegel mit derselben Säure herstellen. Salzsäure kann man auch ohne Zerstörung der organischen Substanz anwenden, was bei Schwefelsäure nicht angeht.

Für den eigentlichen Versuch führt man, wenn die organische Substanz nicht zerstört werden soll, zunächst den blinden Versuch 20 Minuten lang durch. Wenn keine Spur von Ausscheidung zu bemerken ist, so bringt man 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit (Bier und dgl.) in den Trichter *b*, dann 10 ccm Salzsäure und läßt das Gemisch langsam (um Schäumen zu vermeiden) und ohne Mitreißen von Luft nach *a* einfließen. Wenn nach 10 Minuten kein Spiegel entsteht, so läßt man nochmals 10 ccm Flüssigkeit und 10 ccm Salzsäure nachfließen und läßt den Versuch noch 15—20 Minuten weitergehen, unter Zusatz von mehr Säure, falls erforderlich.

(Im Original folgen dann besondere Maßregeln für Behandlung von Malz, Hopfen, Zucker usw. sowie die Vorschriften für den Fall, daß die organische Substanz zerstört werden muß, was in manchen Fällen unvermeidlich ist. Kohle z. B. äschert man mit Kalk oder Magnesia ein und macht dann einen salzsauren Auszug.)

Wenn Sulfite vorhanden sind, so oxydiert man diese vorher mit Brom und vertreibt dessen Überschuß durch Erhitzen.

Die Kommission hat gefunden, daß durch das beschriebene Verfahren sowohl arsenige Säure wie Arsensäure nachgewiesen wird. Die quantitativen Resultate sind natürlich immer nur annähernde und unter 0,003 mg As_2O_3 ganz unsicher. Zur Sicherheit sollte man stets ein zweites Rohr anfügen und den Versuch nochmals 15—25 Minuten gehen lassen und beide Resultate addieren. Auch sollte man stets einen Doppelversuch zur Kontrolle machen.

Man weist das Arsen als solches in dem Spiegel wie folgt nach. Der verengerte Teil des Rohres, der nicht mehr als die 0,01 mg As_2O_3 entsprechende Arsenmenge enthalten sollte, wird abgeschnitten, der Wasserstoff durch Luft verdrängt und die Enden zugeschmolzen. Man zieht dann das Röhrchen mittels einer Pinzette mehrmals durch eine Bunsenflamme, bis der Spiegel verschwunden ist. Nach Abkühlung zeigen sich Kryställchen von Arsenigsäureanhydrid, deren Glanz man schon mit bloßem Auge sehen kann,

wenn man das Röhrchen vor eine leuchtende Flamme hält, und die man unter dem Mikroskop leicht identifizieren kann.

Bei dieser Art der Manipulation kann man in 20 ccm (oder 20 g) Mengen von 0,000015 Proz., das ist 1 T. As_2O_3 in 7 Millionen auffinden.

(Die vorstehende Beschreibung bezieht sich auf den forensischen Nachweis außerordentlich geringer Mengen von Arsen in Nahrungsmitteln u. dgl.; die Kohle kommt für das Darren des Malzes in Betracht. Für die Untersuchung der Schwefelsäure wird man die geeigneten Vereinfachungen leicht anbringen können. Für Betriebsproben behufs Ermittelung, ob das Arsen durch Schwefelwasserstoff schon ausgefällt ist, kann man mit viel einfacherer Apparatur auskommen und begnügt sich oft mit einer Flasche, durch deren Kork ein rechtwinklig gebogenes, vorn in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr geht, und der Untersuchung, ob die Wasserstoffflamme auf kaltem Porzellan einen Fleck macht. Falls dies nichs eintrifft, so nimmt man an, daß nur noch ganz unschädliche Spuren von Arsen in der Säure sein können.)

Ausführungsform der Marshschen Arsen-Methode nach Lockemann (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 416; 1905).

Lockemann hat durch eine Reihe von wichtigen Verbesserungen den Arsennachweis so verfeinert, daß noch $^1/_{10\,000\,000}$ g Arsen deutlich nachweisbar ist. Zur Gasentwicklung aus Metall und Säure verwendet Lockemann garantiert arsenfreies Zink und reine Schwefelsäure, beides von C. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen. Das Zink wird mittels reiner Stahlzangen in Stücke (von ca. 1 g) zerkleinert und 6—9 g für jeden Versuch verwendet. Die reine Schwefelsäure wird auf 10—20 Proz. verdünnt; konzentriertere Säure bedingt Bildung von Schwefelwasserstoff, der beim Glühen im Rohr Schwefel abscheidet, welcher die Bildung des Arsenspiegels erschwert oder verhindert. Die Zinkstücke werden vor der Verwendung im Entwickelungsgefäß verkupfert, indem sie in einer Porzellanschale mit einer Lösung von ca. 5 g krystallisiertem Kupfersulfat im Liter übergossen, ungefähr eine Minute lang darin hin und her gerüttelt und dann mit Wasser mehrmals abgespült werden. Nach dem Abtrocknen mit Fließpapier können diese Stücke im verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden. Nach Lockemann empfiehlt sich, das als „purissimum" gelieferte Kupfersulfat vor seiner Verwendung ein oder mehrere Male umzukrystallisieren, da sonst manchmal Vergiftungserscheinungen auftreten. Es ist unbedingt geboten, das Zink vor dem Gebrauche zu verkupfern, da sonst bei Zufügung von Kupfersulfat im Entwickelungsgefäß zur arsenhaltigen Flüssigkeit ein beträchtlicher Teil des Arsens metallisch oder als feste Wasserstoffverbindung zurückgehalten wird.

Nach Hefti (s. Treadwell, Qualit. Analyse, 4. Aufl., S. 188) erhält man regelmäßigere Gasentwicklung, wenn man Zink-Kupfer-Legierung verwendet, die man durch Schmelzen von ca. 20 g Zink in

einem hessischen Tiegel und Eintragen einer Spur „Naturkupfer C“ erhält.

Zum Trocknen des entwickelten Gases empfiehlt Lockemann krystallisiertes Chlorcalcium, das, in Stücken von ca. 1 ccm Größe auf eine Strecke von 10 cm verteilt, dem Gase die Feuchtigkeit völlig genügend entzieht, ohne dabei auf Arsenwasserstoff merklich einzuwirken. Die festen Krystallstücke zerfließen allmählich und müssen dann durch neue ersetzt werden. Lockemann und verschiedene Autoren (Literatur l. c. S. 425) haben den nachteiligen Einfluß verschiedener anderer Trocknungsmittel konstatiert.

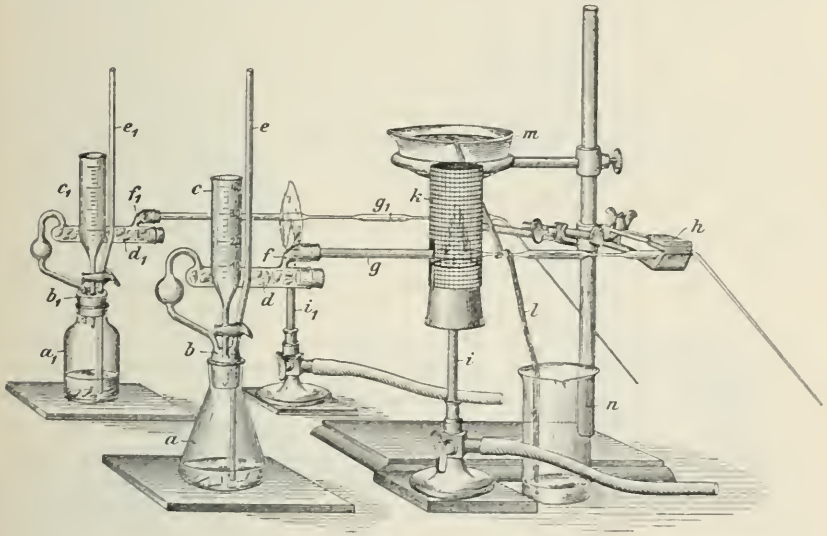


Fig. 142.

So wirken zersetzend auf Arsenwasserstoff ein: Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Calciumoxyd, geschmolzenes und gekörntes Calciumchlorid, geschmolzenes Kaliumcarbonat, Phosphorpentoxyd, konz. Schwefelsäure, trockene Baumwolle, Glaswolle, Kaliumbisulfat.

Beschreibung und Handhabung des Arsenapparates nach Lockemann (Fig. 142) (zu beziehen von O. Preßler, Leipzig, Brüderstraße 39).

Das Entwicklungsgefäß von 50—150 ccm Inhalt besteht aus einem Erlenmeyerkolben (*a*) mit weitem Halse. In der Öffnung desselben sind entweder durch Gummistopfen oder eingeschliffene Glashaube (*b*) drei Röhren angebracht, von denen die eine einen zylindrischen Hahntrichter (*c*) trägt, die andere zum Trockenrohr (*d*) führt, während die dritte, bis fast auf den Boden reichende als Steig- oder Sicherheitsrohr (*e*) dient. Das Trockenrohr (*d*) hat seine in der Figur gezeichnete Form

erhalten, damit ein Abschluß mit Glas- oder Baumwolle vermieden und ein Verstopfen der Ein- und Austrittsöffnungen durch Zerfließen der Chlorcalciumkrystalle nicht stattfinden kann. Das kleine Ansatzrohr (*f*) nimmt in einem durchbohrten Gummistopfen das weitere Ende des Glührohres (*g*) auf. Dieses besitzt bei 1 mm Wandstärke eine lichte Weite von 4 mm und ist an zwei Stellen auf ca. 4 cm Länge zu 1,5 mm äußerer Weite (ca. 0,5 mm innen) ausgezogen, während das Ende, ebenfalls verengt, seitlich ausgebogen ist und mit etwas Fließpapier umwickelt in eine Klammer (*h*) eingespannt wird.

Ist das Entwicklungsgefäß (*a*) mit 4—6 verkupferten Zinkstückchen beschickt, so wird es mit dem Gummistopfen bzw. Glasschliff (*b*) verschlossen, wobei darauf zu achten ist, daß in dem unteren, schräg abgeschnittenen Rohrende des Trockenrohres (*d*) keine Wassertropfen hängen, die einer gleichmäßigen Gasentwicklung hinderlich sind. Man läßt nun aus dem Hahntrichter (*c*) ca. 15 ccm 10—20 proz. Schwefelsäure zu dem Zink laufen und schließt den Hahn so frühzeitig wieder, daß daß Trichterrohr mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Die Gasentwicklung beginnt sofort und treibt, da das Glührohr (*g*) am Kapillarende zugeschmolzen ist, die Säure ins Steigrohr (*e*). Man bricht die Kapillarspitze des Glührohres ab und läßt die Wasserstoffentwicklung ½—¾ Stunden im Gange, bevor man die Flamme des Bunsenbrenners (*i*) dicht vor der ersten Rohrverengung entzündet. Wenn nicht zuvor alle Luft ausgetrieben ist, dann scheiden sich hinter der Flamme Wassertropfen ab, welche die Spiegelbildung mechanisch verhindern. Die Flamme wird am besten so reguliert, daß nur der über dem inneren blauen Kegel befindliche Teil das Rohr berührt. Um ein Flackern der Flamme zu verhüten, wird sie durch eine zylindrische Hülse aus Kupferdrahtnetz (*k*) geschützt. Handelt es sich um Nachweis sehr geringer Arsenmengen, so ist es ratsam, die Stelle, an welcher sich der Spiegel absetzen soll, zu kühlen. Es geschieht dies zweckmäßig mittels einiger Baumwollfäden (*l*), die in ein höher stehendes mit Eiswasser gefülltes Becken (*m*) tauchen. Das angesogene Wasser tropft in ein untergestelltes Becherglas (*n*).

Ist nun die erste Stelle der Glührohre 1½—2 Stunden erhitzt, und haben sich die verwendeten Materialien als rein erwiesen, so bringt man die Flamme dicht vor die zweite Verengung und läßt aus dem Hahntrichter die zu prüfende Flüssigkeit in das Gefäß laufen, wobei man mit geringen Mengen Wasser oder verdünnter Säure nachspült. Das Erhitzen wird auf die gleiche Zeitdauer fortgesetzt und die Menge des gefundenen Arsens durch Vergleich mit einer Serie von „Normalspiegeln“ ermittelt, die man aus abgemessenen Mengen Arsenlösung herstellt.

Die Aufbewahrung der Arsenspiegel erfolgt nach Panzer (Chem. Zentralbl. **1903**, II, 821) am besten durch Zuschmelzen nach Zufügung von etwas Phosphorpentoxyd.

Eine wesentliche Verfeinerung der Methode der Arsenik-Kommission der Soc. of Chem. Ind. (S. 446) hat die Nachweisung des Arsens durch eine von der englischen Finanzverwaltung eingesetzte Kommission

erfahren, deren Vorsitzender P. E. Thorpe war und deren Bericht im Jahre 1903 erschienen ist[1]). Darin werden zwei Arten der Ausführung der Methode von Marsh-Berzelius beschrieben, nämlich die Zinkmethode und die elektrolytische Methode. Die Vorschriften für die erstere stimmen im ganzen mit denjenigen der früheren Arsenik-Kommission (S. 446ff.) überein; nur ist der Apparat viel kleiner, weshalb man viel weniger Zink und Säure braucht. Die Gasentwicklung geschieht langsamer, und das Arsen wird auf einer kleineren Glasoberfläche abgesetzt, so daß die Vergleichung mit den Vergleichsspiegeln (standard mirrors) eine leichtere ist. Diese Verbesserungen werden von der neuen Kommission als wesentlich bezeichnet. Wo es auf die Kosten des Appa-

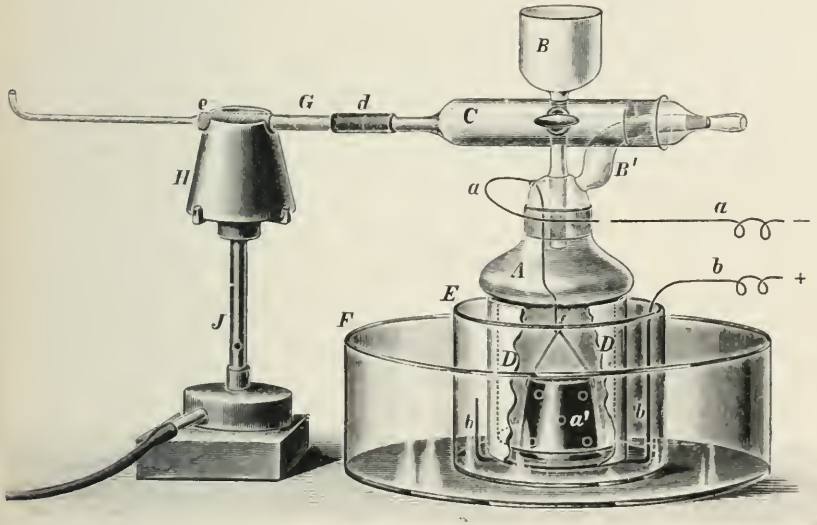


Fig. 143.

rates nicht ankommt, und wo elektrischer Strom von hinreichender Stärke vorhanden ist, zieht sie die elektrolytische Methode zur Entwicklung des Arsenwasserstoffs vor, für welche der Apparat und das Verfahren, wie sie in dem Regierungslaboratorium ausgearbeitet worden sind, in dem Berichte ganz eingehend abgebildet und beschrieben sind. Die Versuchsbedingungen lassen sich hierbei stets mit vollkommener Gleichförmigkeit einhalten, und man kann deshalb auf genauere quantitative Vergleichungen mit den Normalspiegeln rechnen; auch ist man natürlich aller Schwierigkeiten wegen des Arsengehaltes des Zinks enthoben. Der Apparat, Fig. 143, besteht aus den folgenden Teilen. Das

[1]) Report of the Committee appointed by the Commissioners of Inland Revenue to specify the ingredients of beer and the materials used in their preparation which are liable to be contaminated by arsenic and to prescribe tests etc. London 1903 (Blaubuch). Ferner Journ. Chem. Soc. **83**, 974; 1903.

unten offene Glasgefäß A besitzt einen eingeriebenen Stopfen, durch den das Hahntrichterrohr B bis gerade unterhalb des Stopfens reicht. Ferner geht von diesem Stopfen ein gebogenes Glasrohr B' ab, das durch einen Glasschliff mit dem Chlorcalciumrohre C verbunden ist. Durch diesen Stopfen geht auch ein darin eingeschmolzener starker Platindraht a, an dem inwendig eine kegelförmige, mit mehreren Löchern versehene Platinkathode a' hängt. Das Gefäß A hängt in der porösen Zelle D, mit einem Zwischenraum von 2—3 mm zwischen den Wänden beider; sie besteht aus P u k a l l scher poröser Porzellanmasse und ist 1—1,5 mm dick. Sie steht in dem dickwandigen, gläsernen Anodentrog E. Als Anode dient ein 2 cm breiter Platinstreifen b, der lose um die Zelle D herumgelegt und durch einen starken Platindraht mit der Stromquelle verbunden ist. Das Ganze steht in einem Kühlgefäße F, da die Temperatur nicht über 50° steigen soll. Das Rohr C enthält zuerst einen Pfropfen Watte, dann reines, ziemlich fein granuliertes Chlorcalcium (das man nach je 3 oder 4 Versuchen erneuern muß) auf eine Länge von 5 cm, dann wieder einen Wattepfropf (s. hierzu S. 451) und zuletzt eine Rolle Bleipapier, hergestellt durch Eintauchen von Filterpapier in eine kaltgesättigte Lösung von Bleiacetat, Trocknen an der Luft und Schneiden von 1 cm breiten Streifen, die man zu einer lose in das Rohr passenden Rolle aufwickelt. Auch das in das Ausgangsrohr übergehende Ende von C empfängt eine kleine Spiralrolle Bleipapier. C ist durch ein Stückchen unvulkanisierten Kautschukrohres d mit dem ausgezogenen Glasrohr G so verbunden, daß die Glasrohrenden aufeinander stoßen. Das Rohr G wird aus einem Stücke Jenenser Glasrohr von 3,5 mm innerer und 5 mm äußerer Weite angefertigt. Man reinigt es durch Waschen mit Säure, Wasser und Alkohol, trocknet es, erweicht ein 2 cm langes Stück, 5 cm vom Ende entfernt, im Gebläse und zieht die erweichte Stelle auf eine Länge von 7—8 cm und möglichst gleichförmigen äußeren Durchmesser von 2 mm aus. Man schneidet dann das Rohr nahe am Ende des verengerten Teiles ab und biegt dieses Ende um 1 cm in die Höhe. Das Rohr G liegt in Einschnitten des Blechkonus H, der die Flamme des Bunsenbrenners J umgibt. Man umwickelt die zu erhitzende Stelle mit einem Stückchen Platindrahtnetz e von 2×2 cm. Der kleine Brenner J hat eine Basis von 12 mm Höhe und ein Rohr von 6 cm Höhe und 5 mm innerem Durchmesser.

Der Apparat hat einen Widerstand von 1,4 Ohm und gibt bei einer Potentialdifferenz von 7 V zwischen den Poldrähten und einem Strome von 5 A 40 ccm Wasserstoff per Minute, was eine stetige Flamme von 2 mm Höhe erzeugt, wie man sie am besten verwendet. Das Original gibt auch Anweisungen für eine Anordnung zur Ausführung mehrerer Proben nebeneinander.

Der Apparat wird mit reiner, besonders auf Freisein von Arsen geprüfter Schwefelsäure im Verhältnis von 1 Vol. konz. Säure zu 7 Vol. Wasser beschickt.

Um Schwefelsäure zu prüfen, verdünnt man 5 ccm mit 20 ccm Wasser, setzt 0,5 g Kaliumbisulfit zu, kocht bis zum Austreiben der

SO_2 und läßt erkalten (für Prüfung anderer, uns hier nicht interessierender Substanzen vgl. man das Original). Der Zweck dieses Zusatzes ist der: die Arsensäure oder das Arseniat zu Arseniger Säure bzw. Arsenit zu reduzieren, da diese elektrolytische Methode nur für Bestimmung des Arsens, das sich in dreiwertigem Zustande befindet, anwendbar ist.

Zur Ausführung eines Versuches wäscht man die Gefäße *A*, *B* und *E* gründlich mit Wasser, gibt kaltes Wasser in das Kühlgefäß *F* und fügt das Glasrohr *G*, wie gezeigt, an das Rohr *C* an. Dann verbindet man die Drähte *a* und *b* durch Klemmschrauben mit der Stromquelle, gießt 30 ccm verdünnte Schwefelsäure in das Anodengefäß *E* und 20 ccm derselben Säure mittels des Hahntrichters *B* in die Tonzelle *D*, worauf man den Strom einschaltet. Nach 10 Minuten wird die Luft genügend ausgetrieben sein, und man kann nun den Wasserstoff anzünden. Zu gleicher Zeit zündet man den Bunsenbrenner *J* an, dessen Flamme man so reguliert, daß das Platindrahtnetz bei *e* durchweg rotglühend bleibt. Wenn nach weiteren 15 Minuten in der verengerten Stelle von *G* kein brauner Ring entstanden ist, kann man Abwesenheit von Arsen annehmen. Nun läßt man 2 ccm Amylalkohol durch *B* nach *E* laufen und sofort darauf die zu prüfende Säure, die wie oben vorbereitet worden ist, und spült mit 5 ccm Wasser nach, wobei das Trichterrohr immer mit Flüssigkeit gefüllt bleiben muß, also keine Luft zutreten kann. Wenn Arsen vorhanden ist, so entsteht nach wenigen Minuten 1—2 cm von der erhitzten Übergangsstelle ein Absatz; nach 30 Minuten ist so gut wie immer alles Arsen niedergeschlagen. Jetzt lüftet man den Hahn von *B*, faßt sofort das äußere Ende von *G* mit einer Pinzette und richtet eine kleine, spitze Flamme auf einen Punkt zwischen dem Absatz (3 cm von diesem entfernt) und dem Ende von *G*. Das Rohr sinkt sofort zusammen und wird ausgezogen. Nun stellt man den elektrischen Strom ab und zieht *G* auch nahe an dem weiteren Ende aus, wobei man aber den Arsenspiegel durchaus nicht erhitzen darf. Die so erhaltenen 4 cm langen Röhrchen mit Arsenspiegeln werden auf weiße Pappe aufgezogen. Behufs quantitativer Schätzung stellt man Vergleichsspiegel durch Zusatz bestimmter kleiner Mengen einer sehr verdünnten Lösung von reiner arseniger Säure in Salzsäure her, von der 1 ccm 0,01 mg As_2O_3 enthält.

Um die vorgängige Reduktion von Arsensäure bzw. Arseniaten zu umgehen, ist eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden: Trotman (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 177; 1904) setzt zum Inhalte der Innenzelle einige Tropfen Zinksulfat hinzu; der mit Überspannung entwickelte Wasserstoff reduziert vorhandene Arsensäure. Der gleiche Effekt wird einfacher durch Anwendung geeigneter Metallkathoden, vor allem Blei- und Zinkkathoden, erreicht. Sand und Hackford (Journ. Chem. Soc. **85**, 1018; 1904) empfehlen Bleielektroden und beschreiben einen Apparat zur Bestimmung kleiner Arsenmengen; Thomson (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 799; 1904) wendet Zinkelektroden an. Chapman und Law (Analyst **31**, 3, 1906) weisen nach, daß

Arsenigsäurelösungen bei Gegenwart von Schwefelsäure bei Anwendung von Blei-, Zinn- oder Cadmiumkathoden vollständig zu Arsenwasserstoff reduziert werden, daß aber bei Anwendung anderer Metalle, einschließlich Eisen, große Mengen von Arsen in der Zelle zurückbehalten werden; Arsensäurelösungen verhalten sich ähnlich, doch werde in keinem Falle das ganze Arsen als Arsenwasserstoff entwickelt.

Kühn und Saeger (Ber. **23**, 1798; 1890) beschreiben eine Modifikation der Marshschen Methode, um das Arsen auch quantitativ zu bestimmen. Auch die englischen Chemiker tun dies mit Hilfe einer Serie von Proberöhrchen, wie wir oben gesehen haben (S. 449). Ackroyd (Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 900; 1902) gibt an, daß nur die braune, nicht die blaue Modifikation des Arsenspiegels zu quantitativen Vergleichungen brauchbar sei; die erstere entstehe bei organischen Flüssigkeiten (Glukose, Bier usw)., die letztere bei anorganischen Flüssigkeiten. Man solle nur mit verdünnten Lösungen arbeiten und die Proberöhrchen für genauere Zwecke jedesmal frisch herstellen.

Bertrand (Bull. soc. chim. (3) **27**, 851; 1902) will $^1/_{1000}$ mg Arsen oder noch weniger wie folgt nachweisen. Man erwärmt die reine Säure auf 30 bis höchstens 60°, bringt das Zink hinein, verdrängt alle Luft durch reines Kohlendioxyd aus einer Bombe, setzt 1—2 Tropfen Platinchloridlösung mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zu und nach 10 Minuten die zu prüfende Lösung. Das daraus entstehende Gas streicht behufs seiner Trocknung durch vorher auf 120° erwärmte Watte (s. hierzu S. 451) und dann durch ein sorgfältig gereinigtes, nur 1 mm weites Glasrohr, das 10—15 cm hinter der Stelle, wo sich der Ring bilden soll, eng ausgezogen ist. Man erhitzt dann eine Länge von 20 cm auf beginnende Rotglut. Bei dickwandigen Röhren grenzt man besser diesen Raum durch Streifen von naßgehaltenem Fließpapier ab. Schließlich schmilzt man das Rohr an beiden Enden im Wasserstoffstrom zu. Treadwell (Qual. Anal., 4. Aufl., S. 187) erklärt den Zusatz von Platinchlorid für unstatthaft. Ähnliche Einzelheiten wie Bertrand gibt Petersen (Chem. Zentralbl. **1903**, I, 250).

Über die zur Feststellung der Reinheit der Reagentien usw. anzustellenden blinden Versuche bemerkt Hehner (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 194; 1901), es sei ganz unangebracht, solche Versuche viele Stunden lang gehen zu lassen, was zu ganz irrigen Schlüssen führen könne. Es sei völlig genügend, die Probe eine Viertelstunde laufen zu lassen; wenn sich dann kein Arsenspiegel zeige, so könne man beruhigt sein.

Das Zink stellt sich manchmal als ganz inaktiv heraus (vergl. S. 449), wird aber merkwürdigerweise aktiv, wenn man es umschmilzt und granuliert. Allen schreibt dies der Spur von Eisen zu, die es beim Umschmelzen in einem eisernen Löffel aufnehmen könne, und setzt deshalb absichtlich eine Spur Eisenvitriol hinzu. Größere Mengen von Eisen sind aber gewiß zu vermeiden, weil diese nach Parsons und Stewart (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 1005; 1902) etwas Arsen im Entwickelungskolben zurückhalten (s. hierzu auch Chapman und Law, Analyst **31**, 3; 1906).

Statt des schwer völlig arsenfrei zu erhaltenden Zinks wenden manche Aluminiumblech und Natronlauge an, doch ist dies für genauere Arbeit nicht zu verwenden. Nach Hehner (Chem. News **83**, 34; 1901) kann man mit Aluminium und Natronlauge bei 0,2 mg As_2O_3 in 25 ccm noch keinen Spiegel bekommen, während schon 0,005 mg As_2O_3 mit reinem Zink und Salzsäure einen deutlichen Spiegel gibt.

Große Meinungsverschiedenheiten herrschen über den Einfluß von Sulfiten (die bei Bier sehr häufig vorkommen) auf das Marsh-Verfahren. Nach einigen hindern sie die Bildung des Arsenspiegels und müssen daher vorher durch Bromwasser oxydiert werden, nach anderen tun sie keinen Schaden (vgl. S. 454). (Die äußerst kleine Menge von SO_2, welche in Schwefelsäure vorkommen kann, wird kaum beachtenswert sein; die Sulfite kommen wesentlich nur bei der Untersuchung von Bier in Betracht, dem behufs Hemmung der Gärung Calciumbisulfit zugesetzt wird; auch vom Schwefeln der Fässer oder des Hopfens können Spuren von SO_2 vorhanden sein.)

Allen (Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 903; 1902) reinigt die für die Marsh-Probe zu verwendende Salzsäure wie folgt. Er setzt einen kleinen Überschuß von gepulvertem Kaliumpermanganat zu und destilliert, wobei die Säure absolut arsenfrei übergeht. Die erste Fraktion muß man allerdings wegen Chlorgehalt verwerfen. Ling und Rendle (Analyst **31**, 37; 1906) erhitzen unter vermindertem Druck Salzsäure, Methylalkohol und arsenfreies Elektrolytkupfer und destillieren die Säure über reinem Kupfer ab.

Über weitere Untersuchungen zur Bestimmung kleiner Arsenmengen vgl. man Mai und Hurt (Zeitschr. für analyt. Chem. **43**, 537; 1904), Bishop (Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 178; 1906), Bertrand und Vamossy (Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1461).

Das Selen hat Einfluß auf die Nachweisung von Arsen, wie schon Dawydow gezeigt hat (Chem. Zentralbl. **1895**, I, 811), dann wieder Berry (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 322; 1901). Rosenheim macht (mit Tunnicliffe eb. S. 390) darauf aufmerksam, daß das Selen ebenfalls Vergiftungserscheinungen hervorrufen könne. Ebend. (auch Chem. News **83**, 280; 1901) zeigt er, daß das Selen für sich durch die Reaktion von Marsh nicht angezeigt wird, daß es aber Einfluß auf die Größe des Arsenspiegels hat und unter Umständen diesen ganz aufheben kann. Die Reaktion von Reinsch kann man ohne Störung vornehmen, wenn man Silberblech statt Kupferblech nimmt. Auch die Probe von Gutzeit wird dadurch nicht beeinträchtigt, wohl aber diejenige von Bettendorf. Schindelmeiser (Chem. Zentralblatt **1902**, II, 960) zeigt, daß das Selen beim Marsh-Verfahren sich auf dem Zink abscheidet; wenn alles Selen ausgefällt ist, findet die Entwicklung von Arsenwasserstoffgas statt, und es kann dann das Arsen wie gewöhnlich nachgewiesen werden.

B. Die Probe von Reinsch.

Diese sehr bequeme und daher viel angewendete Probe (zuerst beschrieben im Journ. f. prakt. Chem. **24**, 244; 1841), gründet sich darauf, daß blankes Kupfer in einer salzsauren Lösung von arseniger Säure sich mit einem grauen Überzuge von As_2Cu_5 belegt, bei konzentrierten Lösungen schon in der Kälte, bei verdünnten erst beim Erwärmen. Arsensäure zeigt diese Reaktion erst in der Hitze. Da auch Antimon einen ähnlichen Überzug gibt, so muß man das Arsen darin noch speziell nachweisen (s. u.).

Die Probe von Reinsch wird von manchen englischen Chemikern verworfen, weil man sie nicht quantitativ anwenden kann, und weil sie bei Gegenwart von Arsen im Zustande von Arsensäure oder bei Gegenwart von Sulfiten nicht zuverlässig sei. Die große Mehrzahl hält sie aber bei richtiger Ausführung für sehr gut. Allen (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 281, 1901) zieht sie für Nachweisung von As in Bier usw. allen übrigen vor. Er reinigt die Salzsäure wie oben S. 457, setzt zu 100 ccm Bier ein wenig Salzsäure und Bromwasser, kocht ein paar Minuten zur Oxydation des im Bier oft enthaltenen Sulfits, setzt ein wenig Kupferchlorür zu, um Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren, fügt 1 qcm Kupferblech zu und kocht eine halbe Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Wenn das Kupfer sich geschwärzt hat, trocknet man es im Wasserbade, schneidet es in Streifen und weist das Arsen nach, indem man einen solchen in einem engen Probierrohr erhitzt, wo dann das Sublimat die charakteristischen Oktaeder oder Tetraeder des As_2O_3 zeigt. Wenn man den oberen Teil des Sublimationsrohres vorher erwärmt, so werden die Kryställchen größer; auch werden sie deutlicher, wenn man das Rohr mit Wasser füllt. Eine ähnliche Anweisung mit minutiöser Angabe aller Einzelheiten gibt die Kommission des Manchester Brauer-Vereins (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 646; 1901), die aber den Zusatz von Oxydationsmitteln zur Zerstörung von Sulfit und von Reduktionsmitteln zur Umwandlung von Arseniat in Arsenit für die Untersuchung von Bier verwirft.

C. Die Probe von Gutzeit (Pharm. Ztg. **1879**, 263).

Diese benutzt das Verhalten von Arsenwasserstoff zu festem Silbernitrat, angewendet in Form eines auf Fließpapier eingetrockneten Fleckes von Silbernitratlösung (nach Eidenbenz lieber in der eines kleinen auf das Papier gelegten Krystalles). Dabei färbt sich das Silbernitrat erst gelb, durch Bildung von $AsAg_3 . 3 AgNO_3$, dann schwarz, durch Ausscheidung von metallischem Silber (Ber. **19**, 2435; 1883). Man führt die Probe meist einfach so aus, daß man in ein kleines Reagensglas ein Körnchen arsenfreies Zink gibt, darauf die zu prüfende Substanz und dann (falls es nicht selbst Säure ist) etwas verdünnte Schwefelsäure. In den oberen Teil des Glases kommt ein Bausch Watte und darüber eine Kappe von Filtrierpapier mit dem Silbernitratfleck oder

Krystall in der Mitte. Die Probe wird gestört durch Gegenwart von Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Antimonwasserstoff, ist aber doch zur Prüfung von Handelssäuren vielfach im Gebrauch (s. hierzu Gotthelf (Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 191; 1903), Dunstan und Robinson (ebenda **23**, 999; 1904) und Goode und Perkin (ebenda **25**, 507; 1906).

Die Probe von Gutzeit wird in England häufig in der von Kirkby angegebenen Modifikation (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 281; 1901) ausgeführt. Man kann durch eine 5 proz. Lösung von Bleiacetat mit Sicherheit allen Schwefelwasserstoff aus dem Gase entfernen, ohne eine Spur Arsen zu verlieren. Der Apparat ist in Fig. 144 gezeigt. Das Wasserstoffgas wird in dem Kolben *a* erzeugt und in fünf Kugeln gereinigt, wovon die unteren *b b* zur Hälfte 5 proz. Bleiacetatlösung, die oberen *c c* Wasser enthalten. Es trifft dann den kleinen Trichter *d*, der mit einer Filtrierpapierkappe bedeckt ist, welche einen eingetrockneten Tropfen einer 5 proz. Silbernitratlösung enthält.

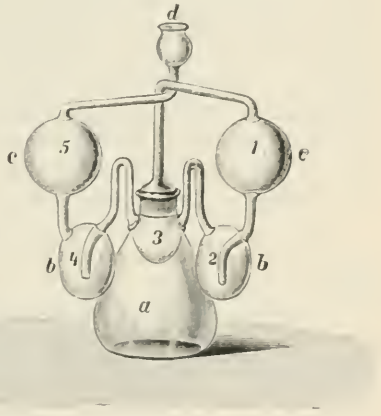


Fig. 144.

Tyrer (ebenda S. 281) wäscht das Wasserstoffgas ebenfalls durch 10 proz. Lösung von Bleiacetat in einem etwas anders aussehenden Zweikugelapparate. Einen einfacheren Apparat, aber kaum so sicher, beschreibt Dowzard (ebenda **19**, S. 1145; 1900).

F. W. Richardson (Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 902; 1902) spricht sich für die Probe von Gutzeit aus, die viel einfacher als die von Marsh und ohne alle Beaufsichtigung auszuführen ist.

Hehner (ebenda **20**, 194; 1901) wendet gegen diese Probe ein, daß man vor Gericht nicht leicht darauf schwören könne, der erhaltene Fleck könne nur von Arsen herrühren, da ja auch Phosphorwasserstoff usw. solche Flecken gebe. Sonst sei sie sehr gut und empfindlich. Dieser Einwand würde wegfallen durch das Verfahren von F. C. F. Bird (ebenda S. 390), wobei man den Fleck mit kochender Salzsäure behandelt; dabei wird er, wenn er von PH_3 herrührend, citronengelb, bei H_2S verschwindet er, bei SbH_3 wird er blaßgrau, bei AsH_3 aber ziegelrot, was man selbst bei Gemischen aller dieser Gase erkennen kann. Der Arsenfleck verschwindet beim Zusatz von Brom-Salzsäure, und in der Flüssigkeit kann man dann das Arsen durch die braunrote Färbung mit Zinnchlorür nachweisen.

Über Anwendung der Gutzeitschen Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Arsen vgl. Treadwell (Quant. Analyse,

4. Aufl., S. 155) und Sanger und Black (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 1115; 1907).

Flückiger (Arch. d. Pharm. **1889**, 27) Lehmann (Pharm. Ztg. **1892**, 36) und Kirkby (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 281; 1901) lassen Arsenwasserstoff statt auf Silbernitrat auf Mercurichloridpapier (hergestellt durch mehrmaliges Tränken von Filterpapier mit alkoholischer Sublimatlösung) einwirken, wobei durch wenig Arsenwasserstoff eine Gelbfärbung, durch viel Braunfärbung auftritt. Antimonwasserstoff erzeugt nur in etwas größerer Menge einen in Alkohol löslichen braunen Fleck, während die von den Arsenverbindungen herrührenden Färbungen in 80 prozentigem Alkohol unlöslich sind.

D. Die Probe von Bettendorf.

Man fügt zu 1 ccm konzentrierter Salzsäure einige Tropfen der zu prüfenden Lösung und dann ½ ccm einer Lösung von Zinnchlorür im gleichen Gewichte von konzentrierter Salzsäure. Die Flüssigkeit wird bald braun, und allmählich scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Arsen aus; Erhitzen beschleunigt die Reaktion. Wäßrige Lösungen von arseniger Säure geben die Reaktion nicht, nur das in konzentrierter Salzsäure entstehende $AsCl_3$. Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff werden nicht durch Zinnchlorür reduziert, stören also nicht (s. a. de Jong, Zeitschr. f. anal. Chem. **41**, 598; 1902).

Nach Messel kann man auf diesem Wege schon 0,01 mg Arsenik in 1 ccm Schwefelsäure nachweisen (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 192; 1901).

Auf dasselbe kommt die „Stanniol-Methode" heraus (Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu Schwefelsäure, dann etwas Stanniol und Erwärmen).

Andere Methoden werden nur ganz vereinzelt angewendet, so die in den früheren Auflagen d. B. u. S. 316 erwähnte „Kramatomethode" von Hager (Pharm. Zentralhalle **1884**, 265): Bildung eines dunklen Fleckes auf Messingblech durch Erwärmen, wobei die Schwefelsäure an Basen gebunden sein muß (sehr unsicher). Nach dem gleichen Autor (Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 556; 1883) gibt konz. arsenhaltige H_2SO_4 beim Erhitzen mit $SnCl_2$ gelbliche bis braune Färbung.

Donath (Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 664; 1897) mischt 10 bis 15 ccm der Säure mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt eine stark saure Lösung von Zinnchlorür zu, bringt beinahe zum Sieden und setzt langsam eine Lösung von Natriumsulfit zu. Bei Gegenwart von Arsen scheidet sich nach einiger Zeit fein verteiltes gelbes As_2S_3 aus.

Seybel und Wikander (Chem.-Ztg. **26**, 50; 1902) benutzen den gelben, durch Jodkalium entstehenden Niederschlag von AsJ_3. Freies Chlor, Ferrisalz, salpetrige Säure, Blei stören die Reaktion.

Nach Rosenthaler (Chem. Zentralbl. **1904**, I, 1106) gibt arsensäurehaltige Schwefelsäure mit Opiumalkaloiden Blau-Grünfärbung.

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und ihrer Verunreinigungen.

Zur quantitativen Bestimmung von freier Schwefelsäure wird sie fast ausschließlich auf alkalimetrischem Wege titriert; die Bestimmung durch Fällung als Baryumsulfat ist viel weniger genau und würde außerdem auch etwa vorhandene gebundene Schwefelsäure mit anzeigen. Allerdings zeigt andererseits die Titration auch andere freie Säuren mit an, aber in Handelsschwefelsäure kann man solche als unwesentlich vernachlässigen; das Verfahren bei den viel andere Säuren enthaltenden Misch- und Abfallsäuren ist S. 407ff. beschrieben.

Behufs der Titrierung wägt man am besten (ein Abmessen ist wegen der Zähflüssigkeit von konzentrierter Schwefelsäure ausgeschlossen) 2—3 g der Säure in einer Hahnpipette, Fig. 148, S. 476, ab; man reinigt die Pipette vorher von außen, läßt ihren Inhalt in ziemlich viel Wasser auslaufen und wägt zurück, ohne auszuwaschen. Man kann dann für den nächsten Versuch, ohne zu waschen und zu trocknen, die neue Säure in die Pipette nach mehrmaligem Einsaugen und Ablaufen einfüllen.

Bei obiger Menge wird man am besten mit $^1/_1$ N.-Natronlauge titrieren. Als Indikator wird man am besten Methylorange verwenden, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, nicht in der Wärme und in möglichst geringer Menge (S. 82). Die in Handelssäure vorkommende Menge von salpetriger Säure stört dabei nicht, bei größeren Mengen davon muß man nach S. 84 verfahren.

Schweflige Säure, wenn in nachweisbarer Menge vorhanden, wird am besten durch Jodlösung bestimmt (S. 141). Neben den Stickstoffsäuren kann sie höchstens spurenweise vorhanden sein und ist dann nicht quantitativ bestimmbar.

Salpetrige Säure (Nitrosylschwefelsäure) wird bei irgend größeren Mengen durch Titrieren mit Permanganat bestimmt (S. 404 und 408). Sehr kleine Mengen, welche weder durch das Permanganat noch durch das Nitrometer sicher bestimmt werden können, lassen sich kolorimetrisch bestimmen, wofür verschiedene Methoden vorgeschlagen worden sind, von denen die mit dem modifizierten Griesschen Reagens die beste ist (Ilosvay, Bull. soc. chem. **11**, 216; 1894); Lunge und Lwoff, Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 348; 1894, wo auch die ganze Literatur darüber angegeben ist).

Die von Lunge und Lwoff besonders für diesen Fall angestellte Untersuchung ergab, daß man von dem Reagens nicht zu wenig anwenden müsse. Auch wenn die verwendeten Mengen jedenfalls schon das Vielfache des der salpetrigen Säure entsprechenden Azofarbstoffes erzeugen konnten, so fielen doch anfangs die kolorimetrischen Messungen durchaus nicht mit den wirklich vorhandenen Mengen von salpetriger Säure zusammen, vielmehr nahm die Intensität der Farbe in viel geringerem Grade als der Gehalt an salpetriger Säure zu. Sobald man aber einen noch größeren Überschuß des Reagens (mindestens das Hundertfache der theoretisch notwendigen Menge) verwendete, stellte sich

ein vollkommener Parallelismus der Intensität der Färbung mit dem Gehalte an salpetriger Säure heraus. Bei Beobachtung der unten zu gebenden Vorschrift für die Bereitung des neuen Reagens genügt ein Zusatz von 1 ccm desselben in allen Fällen, bei denen die kolorimetrische Messung überhaupt noch möglich ist, was bei höherer Konzentration natürlich aufhört.

Bekanntlich tritt die Rotfärbung durch dieses Reagens bei äußerst geringen Mengen von salpetriger Säure erst nach einiger Zeit ein und wächst viele Stunden lang an Intensität. Dies scheint ein Hindernis für die Anwendung zu kolorimetrischen Zwecken zu sein, ist es aber in Wirklichkeit nicht, denn es besteht ein Parallelismus der Färbungsintensität mit dem Gehalt an Salpetrigsäure, falls die übrigen Bedingungen, vor allem die Zeitdauer des Wartens, gleich sind. Das heißt: wenn man im Kolorimeter eine Normallösung von bestimmtem Gehalte mit der unbekannten Lösung vergleichen will, so braucht man nur beide unmittelbar hintereinander mit dem Reagens zu versetzen; dann kann man die Vergleichung beliebig nach 5 Minuten, oder ½ Stunde, oder 24 Stunden vornehmen und wird immer das gleiche Ergebnis finden; die absolute Färbungsintensität wird zunehmen, die relative aber wird immer gleich bleiben.

W ä ß r i g e Lösungen kann man nach Zusatz des Reagens meist unmittelbar oder doch nach ¼ Stunde vergleichen. Dagegen machen schon kleine Mengen von freien Mineralsäuren die Reaktion viel langsamer und weniger intensiv, und größere Mengen davon heben sie ganz auf. Dies ist auch ganz leicht erklärlich, da, wie jeder Farbstoffchemiker weiß, die „Kuppelung" der beiden Komponenten von Azofarbstoffen durch irgend größere Mengen von Mineralsäuren sehr erschwert, wenn nicht ganz verhindert wird. Mithin würde das obige Verfahren auf unseren Spezialfall kaum angewendet werden können, wenn dieser Nachteil nicht zum Glück durch ein einfaches Mittel vollkommen behoben werden könnte, nämlich durch Zusatz von so viel Natriumacetat, daß die freie Mineralsäure abgestumpft wird. (Natürlich muß das Natriumacetat nicht für sich mit dem Reagens eine Färbung geben, was zuweilen bei „Handelsware" vorkommt.) Dieser Kunstgriff gestattet zugleich, auch hier eine „Normallösung" anzuwenden. Hierzu wäre bekanntermaßen eine verdünnte wäßrige Lösung von Natriumnitrit oder salpetriger Säure durchaus unbrauchbar, da sie sich sehr schnell verändert. Man bringt daher die salpetrige Säure in den vollkommen stabilen Zustand von Nitrosylschwefelsäure. Man löst z. B. 0,0493 g reines Natriumnitrit = 10 mg N in 100 ccm reinem Wasser, setzt hievon 10 ccm zu 90 ccm reiner Schwefelsäure und hat nun wieder eine Normallösung, von der jedes ccm = $^1/_{100}$ mg Nitritstickstoff enthält.

Zum praktischen Gebrauche verdünnt man 1 ccm des „Reagens" in jedem der beiden Kolorimeterzylinder mit je etwa 40 ccm Wasser, setzt etwa 5 g Natriumacetat (festes) und 1 ccm der „Normallösung" in dem einen Zylinder, in dem anderen das Natriumacetat und 1 ccm der unbekannten Säure zu, mischt sofort gut durch, damit die salpetrige

Säure im Augenblick des Freiwerdens auf das Reagens wirken kann, und vergleicht die Farben nach beliebig langem Warten; meist kann dies schon nach 5 Minuten geschehen. Erwärmen ist hier nicht nur nicht nötig, sondern es ist entschieden davon abzuraten. Zum Mischen empfehlen sich wie bei der Neßlerschen Ammoniakprobe enge Glasröhren von etwas größerer Länge als diejenige des Zylinders, die unten zu einer, dem inneren Durchmesser des Zylinders nahezu gleich großen Kugel aufgeblasen sind; durch drei- oder viermaliger Auf- und Abbewegung dieser Rührer wird die Flüssigkeit gleichförmig gemischt.

Das „Reagens" bereitet man wie folgt: 0,100 g reines (weißes) α-Naphtylamin wird durch viertelstündiges Kochen mit 100 ccm Wasser aufgelöst, dazu 5 ccm Eisessig oder die äquivalente Menge von schwächerer Essigsäure zugesetzt, eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser zugefügt und die Mischung in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Eine ganz schwach rosenrote Färbung derselben, die leicht eintritt, ist ohne Belang, da sie bei Anwendung von 1 ccm auf 50 ccm der Probe verschwindet; eine stärkere Färbung kann durch Zinkstaub beseitigt werden. 1 ccm davon zeigt $^1/_{1000}$ mg Nitritstickstoff in 100 ccm Wasser nach 10 Minuten noch ganz deutlich an.

Salpetersäure. Zur quantitativen kolorimetrischen Prüfung auf Salpetersäure allein kann man nach Lunge und Lwoff (Zeitschrift f. angew. Chem. **7**, 345; 1894; s. a. Soltsien, Pharm. Ztg. **51**, 765; 1906) die Brucinreaktion verwenden, aber nicht die anfängliche rote, sondern die später eintretende schwefelgelbe Färbung, wenn man in folgender Weise verfährt. Man bereitet sich eine Brucinlösung (0,2 g Brucin in 100 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure) und eine Normalsalpeterlösung, welche $^1/_{100}$ mg Salpetersäurestickstoff per ccm enthält. Zu diesem Zwecke löst man 0,0722 g reinen Kalisalpeter in 100 ccm destillierten Wassers und vermischt von dieser Stammlösung 10 ccm mit konzentrierter reiner Schwefelsäure zum Volumen 100 ccm. Beide Lösungen werden zweckmäßig in gut verschlossenen Glashahnbüretten vorrätig gehalten, von denen die für die „Normallösung" bestimmte eine Ablesung auf $^1/_{100}$ ccm gestatten sollte (also z. B. bei Einteilung der Bürette in $^1/_{20}$ ccm).

Die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit kann, wenn es Schwefelsäure von nicht unter 1,7 spez. Gewicht ist, direkt benutzt werden; wäßrige Flüssigkeiten oder schwächere Säuren müssen, natürlich in genau abgemessenem Verhältnisse, mit konzentrierter reiner Schwefelsäure versetzt werden, um ungefähr auf obige Stärke zu kommen (S. 444), also z. B. Wasser selbst mit dem dreifachen Volumen konzentrierter Säure.

Zur Vergleichung benutzt man enge Zylinder aus vollkommen weißem Glase, in 50 ccm eingeteilt; solche haben bis zu 50 ccm eine Höhe von etwa 24 cm und müssen, des Umrührens wegen, noch etwa 10 cm über die Teilung hinausragen. Sehr bequem, doch nicht unerläßlich ist es, wenn diese Zylinder etwa 5 cm über dem Boden seitliche

Glashähne tragen („Hehnersche Zylinder"). Am genauesten kann man natürlich mit eigentlichen Kolorimetern, z. B dem sehr guten Instrumente mit Lummer-Brodhuhnschem Prisma (von A. Krüss in Hamburg), arbeiten, doch muß man dessen mit Messingfuß versehenen Zylinder durch solche ersetzen, die einen Fuß von weißem Glase haben.

Man gibt in den einen Zylinder 1 ccm der Normallösung und 1 ccm Brucinlösung, füllt mit reiner konzentrierter Schwefelsäure auf 50 ccm auf, gießt das Gemisch in einen Kolben, erwärmt auf 70—80°, kühlt, wenn die Farbe schwefelgelb geworden ist, ab und gießt die Lösung in den einen der Zylinder. Genau ebenso verfährt man mit der zu probierenden Flüssigkeit, mit der man zunächst meist eine Vorprobe anstellen wird, nach deren Ausfall man sie, wie sie ist, oder vermischt mit mehr konzentrierter Schwefelsäure, in den Kolorimeterzylinder bringen wird. Man wird dann in dem einen oder anderen der Zylinder durch Abgießen eines Teiles seines Inhalts (oder Ablassen mittels des erwähnten Hahnes) den Farbenton dem des anderen Zylinders völlig gleichmachen und in bekannter Weise von dem Gehalt der Normallösung auf den der unbekannten Lösung schließen.

Selenige Säure hat, wie schon früher von Lunge hervorgehoben worden ist (Ber. **20**, 2031; 1887) keinen Einfluß auf Brucin.

Durch die Anwesenheit erheblicherer Mengen von Eisensalzen, wie sie z. B. bei konzentrierter Schwefelsäure vorkommen können, wird die Brucinprobe etwas weniger empfindlich, weil die Farbnuancen verschiedener Säuren dann, auch bei gleichem Gehalt an HNO_3, nicht mehr ganz gleichförmig ausfallen.

Bestimmung von Blei. Man verdünnt die Säure, wenn konzentriert, mit dem gleichen Volumen Wasser und dem doppelten Volumen Alkohol, läßt einige Zeit stehen, filtriert einen etwa entstandenen Niederschlag von $PbSO_4$ ab, wäscht mit verdünntem Alkohol aus, trocknet und glüht, wobei das Filter möglichst vom Niederschlag befreit und nicht im Platintiegel verbrannt werden braucht. 1 g $PbSO_4$ = 0,6831 g Pb.

Bestimmung von Eisen. Wenn nicht allzugeringe Mengen desselben vorhanden sind, so kann man die Permanganatmethode anwenden, für die man das Eisen natürlich zuerst in den Oxydulzustand überführen muß. Die Reduktion kann auf vielen verschiedenen Wegen geschehen. Am häufigsten verwendet man „chemisch-reines" Zink, das man aber unbedingt selbst auf Abwesenheit eines Eisengehaltes prüfen muß, und befördert die Reduktion durch Erwärmung in einem mit Bunsen-Ventil oder besser mit einem Contatschen Aufsatze (Fig. 42, S. 131) versehenen Kolben oder nach Cl. Winkler durch Umwickeln des Zinkstäbchens mit Platindraht. Die Reduktion gilt als beendigt, wenn ein mittels eines Kapillarrohres herausgenommenes Tröpfchen mit Rhodankalium keine Rötung gibt. Man läßt erkalten, gießt zur Zurückhaltung des Zinks durch einen mit einem Glasstopfen oder Platinkonus nahezu verschlossenen Trichter (nicht durch ein

Papierfilter), spült den Kolben und das ungelöste Zink mit ausgekochtem Wasser ab und titriert. Sollte man kein ganz eisenfreies Zink haben, so muß man das Eisen darin in mindestens 3 g desselben durch einen blinden Versuch bestimmen, dann eine gewogene Menge davon zur Reduktion anwenden und die Operation bis zur völligen Auflösung des Zinks führen.

Skrabal (Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 359; 1903) verwendet auf 1 g Eisen etwa 100 g Zink, wobei freilich der geringste Eisengehalt desselben schon sehr große Fehler verursachen wird. Da das Zink auch Titansäure reduziert, so ist darauf Rücksicht zu nehmen.

Bei sehr geringen Eisenmengen verwendet Gintl (Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 398, 424; 1902), um keinen fremden Körper in die Lösung zu bringen, mit Wasserstoff beladenes Palladium, dadurch erhalten, daß man verdünnte Schwefelsäure unter Anwendung einer Palladiumdraht-Kathode elektrolysiert. Cl. Winkler (Maßanalyse, 3. Aufl. S. 95) schlägt dafür Zylinder aus Palladiumdrahtgewebe vor, die man auch für größere Eisenmengen verwenden kann.

Ebeling (Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 571; 1901) will die Erkennung der vollständigen Reduktion einfach durch Zusatz von ein wenig Rhodankalium zu der Eisenlösung selbst erleichtern, indem man bis zum Verschwinden der roten Farbe erwärmt. Volhard (ebenda S. 609) zeigt, daß dies durchaus nicht angeht, teils weil die Rhodanwasserstoffsäure dabei zerstört wird, teils weil man zur Nachweisung von sehr wenig Eisen einen verhältnismäßig großen Überschuß von Rhodankalium braucht.

Die anderweitig ausgeübten Reduktionsmethoden haben für die Bestimmung kleinerer Eisenmengen in technischen Produkten keine Vorzüge vor der Zinkmethode und werden daher wohl selten für diesen Zweck angewendet. Dahin gehört die Reduktion durch Schwefelwasserstoff [empfohlen von Treadwell, Quant. Analyse, 4. Aufl., S. 82[1])], Schwefeldioxyd, Zinnchlorür usw. Anders ist es natürlich mit der Bestimmung größerer Eisenmengen in Erzen usw., die im 2. Bande beschrieben wird; hier sind andere Reduktionsmethoden als mit Zink sehr üblich. Dort finden sich auch die Methoden, die das Eisen in der zu untersuchenden Lösung im Ferrizustande voraussetzen und mit einer reduzierenden Flüssigkeit (Zinnchlorür) austitrieren.

Im vorliegenden Falle und analogen Fällen verwendet man zweckmäßig eine durch zehnfaches Verdünnen der Halbnormallösung (S. 127) dargestellte Permanganatlösung, welche pro Kubikzentimeter 0,002793 g Fe anzeigt. Auch wendet man am besten ziemlich viel der zu prüfenden Schwefelsäure, z. B. 50 ccm, an, da diese meist nur sehr wenig Eisen enthält.

Um ganz kleine Mengen Eisen zu bestimmen, kann man sich der kolorimetrischen Rhodaneisenmethode bedienen, welche nach

[1]) Nach Cappadow, Gaz. chim. ital. **31**, II, 217, und Skrabal, Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 359; 1903, reißt der dabei niederfallende Schwefel auch Schwefeleisen mit, was diese Methode ungenau macht.

Lunges Versuchen (Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 3; 1896) am genauesten wie folgt ausgeübt wird. Es ist kaum möglich, sich eine absolut eisenfreie Salpetersäure zur Oxydation des Oxyduls zu beschaffen. Man kann aber hierauf verzichten, wenn man mit möglichst eisenfreier Salpetersäure arbeitet, von dieser nur sehr wenig anwendet, zu dem Kontrollversuche ganz ebenso viel nimmt und diesen überhaupt in ganz gleicher Weise wie den Versuch mit der unbekannten Lösung behandelt.

Zur Ausführung der Versuche dienen Zylinderchen aus recht weißem Glase mit Glasstöpsel, welche bis 25 ccm in $^1/_{10}$ ccm geteilt sind und zur Erleichterung des Schüttelns über der 25 ccm-Marke noch etwa 5 cm hoch sind. Die Gesamthöhe der Zylinder beträgt 17 cm, die innere Weite 13 mm. Natürlich sollen diese Zylinder möglichst gleiche Abmessungen haben, so daß gleiche Räume eine gleiche Höhe darin einnehmen. Man wird davon mindestens drei Stück brauchen, läßt sich aber besser gleich 4—6 Stück anfertigen. An Reagenzien braucht man a) eine 10 proz. Rhodankaliumlösung, b) reinen Äther, c) eine Ammoniak-Eisenalaunlösung welche durch Auflösen von 8,634 g Eisenalaun in einem Liter und Verdünnen von 1 ccm dieser Lösung auf 100 ccm erhalten worden ist, also im Liter 0,010 g Eisen enthält. Diese verdünnte Lösung zersetzt sich schnell und kann deshalb nur einige Tage, jedenfalls auch nur bei Lichtabschluß, aufbewahrt werden. Die konzentrierte Lösung, d. h. die durch Auflösen von 8,634 g Eisenalaun in 1 Liter Wasser erhaltene, ist bei Licht- und Luftabschluß längere Zeit haltbar, trübt sich aber zuweilen schon nach kurzer Zeit. Sie kann jedenfalls durch Zusatz von etwas Schwefelsäure haltbarer gemacht werden. Setzt man z. B. zu einer die obige Menge Eisenalaun enthaltenden Lösung vor dem Auffüllen zur Litermarke 5 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure, so wird diese Flüssigkeit auch nach langer Zeit keine Trübung zeigen. Die Menge der Schwefelsäure, welche auf diesem Wege in die Kolorimeterprobe hineinkommt, beträgt kaum 1 mg und ist daher ohne allen Belang. Auch die konzentriertere Eisenalaunlösung sollte bei Lichtabschluß aufbewahrt werden. Endlich d) reine Salpetersäure, wie oben.

Man bereitet nun die zu prüfende Lösung durch Oxydation mit genau 1 ccm Salpetersäure unter Erwärmung vor. Dazu verwendet man 50 ccm der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure e) (ursprünglich war die Methode für Tonerdesulfat ausgearbeitet, von dem man 1—2 g auf 50 ccm auflöst). Gleichzeitig wird wieder 1 ccm Salpetersäure d) für sich mit destilliertem Wasser auf 50 ccm verdünnt. Sollte es sich bei der späteren Probe finden, daß man die Lösung e) stärker verdünnen muß, so muß man die Salpetersäure d) auf denselben Verdünnungsgrad bringen, um in beiden Fällen die gleiche, wenn auch minimale Eisenmenge mit der Salpetersäure und ebenso immer die gleiche Menge freier Säure einzuführen. Wenn die Salpetersäure mit Rhodanlösung an sich mehr als eine ganz blaßrötliche Färbung gibt, so ist sie zu verwerfen.

Nun gibt man in einen der Stöpselzylinder (*A*) gerade 5 ccm der zu prüfenden Lösung (Schwefelsäure) e), in den anderen (*B*) 5 ccm der

verdünnten Salpetersäure d). Hierauf setzt man zu der letzteren aus einer Bürette eine beliebige Menge, z. B. 1 ccm der Eisenalaunlösung c), dann aber immer ein gleiches Volum Wasser in den das zu untersuchende Muster enthaltenden Zylinder *A*, um stets auf dem gleichen Verdünnungsgrad zu bleiben. Nun fügt man zu jeder der beiden Lösungen 5 ccm der Rhodanlösung a). Beide Lösungen werden sich natürlich färben, aber diese Färbungen sind oft ziemlich schmutzig gelbrot, und ihre Intensität steht keineswegs im Verhältnis zu dem Eisengehalte der Lösungen. Endlich fügt man in beiden Zylindern je 10 ccm Äther b) hinzu, setzt den Stopfen auf und schüttelt anhaltend durch. Bekanntlich ist in der wäßrigen sauren Lösung ein Doppelrhodanid von Kalium und Eisen (wohl auch Aluminium) vorhanden. Beim Ausschütteln mit Äther spaltet sich dieses Doppelrhodanid, und in den Äther geht nur (oder vorzugsweise) Eisenrhodanid über, wie schon die rosarote Färbung des Äthers gegenüber der gelbroten der früheren Wasserlösung zeigt. Das Schütteln muß fortgesetzt werden, bis die wäßrige Schicht vollständig entfärbt ist. Übrigens dunkelt die Farbe der ätherischen Lösung allmählich nach, vermutlich infolge einer weiteren Spaltung des Komplexsalzes; man muß also alle miteinander zu vergleichenden Proben so schnell als möglich hintereinander ansetzen und am besten erst nach einigen Stunden Stehens zur Vergleichung bringen. Grobe Unterschiede lassen sich ja sofort bemerken, so daß man neben dem Zylinder *A*, welcher die Schwefelsäurelösung enthält, wohl nur zwei Zylinder *B* und *C* benötigen wird, welche mit den nahezu richtigen Mengen von Eisenalaunlösung beschickt sind; die definitive Entscheidung wird man nach Obigem erst nach einigen Stunden treffen. Allzulange (etwa über Nacht) soll man damit nicht warten; es ist bei Lunges Versuchen mehrmals vorgekommen, daß nach längerer Zeit sich der Äther fast oder ganz entfärbte und eine stark gefärbte dünne Flüssigkeitszone an der Grenze zwischen Äther und Wasser entstand. Dies trat nur ausnahmsweise ein und ist wohl auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen, die bei ihrer äußerst geringen Menge kaum nachweisbar sein werden.

Die Genauigkeit der Vergleichung kann man recht gut auf 0,1 ccm der Eisenalaunlösung, also auf 0,000001 g Eisen in den zur Prüfung angewendeten 5 ccm schätzen, jedoch nur, wenn die Gesamtmenge des Eisens höchstens = 2 ccm Eisenalaunlösung c) oder = 0,00002 g Eisen betrug. Das ist ein Zwanzigstel des Gesamtbetrages, was bei sehr kleinen Gehalten, von Tausendsteln oder auch Hundertsteln von Prozenten, vollkommen genügt, aber bei erheblich höherem Gehalte an Eisen nicht mehr als ausreichend erachtet werden kann. Hier muß dann die Titriermethode eintreten, die bei jenen minimalen Gehalten ganz versagen würde.

Man kann bis auf obige Genauigkeit ohne Schwierigkeit schon bei Betrachtung der ätherischen Schicht im durchfallenden Licht, also nach der kleineren Dicke der Ätherschicht, kommen. Noch sicherer wird die Entscheidung beim Schiefdaraufsehen von oben oder beim Durch-

blicken von oben durch die ganze Höhe der Ätherschicht, wobei die beiden zu vergleichenden Zylinder ein wenig über eine weiße Unterlage gehalten werden (dies ist viel besser, als sie auf dieser Unterlage stehend zu betrachten). Noch genauer könnte man natürlich mit eigentlichen Kolorimetern arbeiten, bei denen die Bilder der beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten durch Prismen dicht nebeneinander projiziert werden. Aber abgesehen von dem ziemlich hohen Preise dieser Instrumente, sind sie in der käuflichen Form für den vorliegenden Zweck ungeeignet, da die Zylinder oben offen, nicht zum Schütteln eingerichtet sind, der Äther nicht vor Verdunstung geschützt ist, und der Kitt, mit dem die Glasböden angekittet sind, dem Äther auch kaum widerstehen wird. Auch hat man dann immer nur zwei Zylinder zur Verfügung, während wir drei oder vier brauchen. (Seyda beschreibt in Chem.-Ztg. **22**, 1086; 1898 eine für Wasseruntersuchungen bestimmte, nicht wesentlich von obigem abweichende Methode.)

Stokes und Cain (Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 409; 1907) beschreiben eine Modifikation der Lunge schen Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des Eisens und geben die Konstruktion eines geeigneten Kolorimeters an.

Bestimmung der Salzsäure. Man kocht 10 ccm der Säure in einem Kölbchen, leitet die Dämpfe an die Oberfläche von etwas in einem Kölbchen befindlichen Wasser, welches die HCl absorbiert, und bestimmt letzteres acidimetrisch oder mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat nach S. 149.

Bestimmung des Arsens. Man verdünnt etwa 20 g der Säure mit Wasser, filtriert von ausgeschiedenem Bleisulfat ab und behandelt mit einem Strome Schwefeldioxyd, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren, wozu längere Zeit und ein erheblicher Überschuß von SO_2 erforderlich ist, vertreibt das überschüssige SO_2 durch Erhitzen unter Einleitung von CO_2, neutralisiert genau mit Natriumcarbonat und ein wenig Natriumbicarbonat und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke bis zur blauen Färbung. 1 ccm der Jodlösung zeigt 0,00495 g As_2O_3 an. (Bei irgend erheblichem Gehalt an Eisen ist dieses zuerst zu entfernen.)

Die Gegenwart von Blei, Antimon, Kupfer, Platin usw. macht diese Bestimmung ziemlich kompliziert (L. McCay, Amer. Chem. Journ. **7**, 6; 1885).

Nach Böckmann fällt man aus der wie oben mit SO_2 und dann mit CO_2 behandelten Säure unter mäßigem Erwärmen durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen nebst den übrigen aus sauren Lösungen fällbaren Metallen aus. Man wäscht auf dem Filter mit heißem Wasser (anfänglich unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure) aus, bis beim Verdunsten des Waschwassers auf Platinblech kein Rückstand hinterbleibt; dann trocknet man und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den aus Schwefelarsen und Antimonsulfid bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und wäscht, wenn das Filter wieder völlig feucht geworden ist, mit verdünntem Ammoniak wiederholt aus.

Der auf dem Filter bleibende Rückstand — Schwefel und Antimonsulfid — wird mit heißem Wasser ausgewaschen und, wie oben, getrocknet. Die Differenz beider Wägungen gibt den Gehalt an Schwefelarsen bzw. Arsen (genügend genau für technische Bestimmungen) an.

Nach Neher (Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 45; 1893) fällt man das Arsen durch H_2S aus saurer Flüssigkeit. Hattensaur (Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 130; 1896) verdünnt 500 ccm Schwefelsäure mit 500 ccm Wasser, setzt unter Abkühlung 500 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 2) zu, leitet unter Abkühlung $^3/_4$ bis 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff ein und filtriert sofort den Niederschlag ab, der aus reinem, bleifreiem As_2S_5 besteht. Das Filtrieren und Auswaschen kann in einem Gooch-Tiegel (S. 30) aus Platin oder Porzellan geschehen; zuletzt entfernt man darin eine Spur Schwefel durch heißen Alkohol, trocknet und wägt im Tiegel. Mangels eines Gooch-Tiegels löst man auf dem Filter in 20 ccm verdünntem Ammoniak (1 : 2), dampft im Porzellantiegel ein, oxydiert zu Arsensäure und bestimmt als arsensaure Ammonmagnesia. Bei Anwendung der ersteren Methode (Bestimmung als Arsenpentasulfid) kann man eine Bestimmung in 3—4 Stunden machen.

Blattner und Brasseur (Chem.-Ztg. **28**, 211; 1904) haben die Methode von Seybel und Wikander (S. 460) zu einer quantitativen Arsenbestimmungsmethode in Schwefel- und Salzsäure ausgearbeitet.

Die zu untersuchende Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser oder Zufügung von reiner konz. Schwefelsäure auf eine Stärke von 45° Bé gebracht. Zu 25 ccm dieser Säure gibt man 25 ccm reine Salzsäure von 20—22° Bé. und nach und nach 5 ccm einer 30 proz. Jodkaliumlösung zu. Man filtriert nach 1 Minute durch Verbandwatte oder Glaswolle, wäscht mit konz. Salzsäure der 10 Proz. der 30 proz. Jodkaliumlösung zugesetzt wurden, löst den Niederschlag durch Wasser in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben, übersättigt leicht mit Natriumbicarbonat und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung.

Sehr kleine Mengen von Arsen bestimmt man annähernd durch Vergleichung der Arsenspiegel bei dem Verfahren von Marsh-Berzelius, vgl. S. 446 ff.

Atterberg (Chem.-Ztg. **25**, 264; 1901) bestimmt Arsen kolorimetrisch durch Kochen mit starker Salzsäure, Auffangen des Destillates in Wasser, Eindampfen mit Salpetersäure und Reduktion durch Zinnchlorür oder Natriumhypophosphit.

Bestimmung des Selens. Nach Littmann (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1089; 1906) wird die zu untersuchende Schwefelsäure wiederholt mit starker Salpetersäure auf dem Wasserbade behandelt, nach erfolgter Oxydation des Se zu SeO_2 die niedrigeren Stickoxyde durch einen gereinigten kräftigen Luftstrom entfernt und die verdünnte, mäßig warme Lösung mit einem Überschuß von $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung versetzt, wodurch das SeO_2 glatt in SeO_3 übergeführt wird. Nach kurzer Zeit wird mit $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure zurücktitriert.

Zur Bestimmung von Fluorwasserstoffsäure neben Schwefelsäure fällt Ehrenfeld (Chem.-Ztg. **29**, 440; 1905) beide

Säuren als Baryumsalze, setzt mit einer gemessenen überschüssigen Menge von Calciumdichromat das Baryumfluorid in salzsaurer Lösung in Baryumbichromat um, wobei Baryumsulfat sich nicht ändert. Im Filtrate wird der Überschuß des Bichromats zurücktitriert.

Rauchende Schwefelsäure (Anhydrid, Oleum).

Die rauchende Schwefelsäure wird gewöhnlich als eine Auflösung von Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid, SO_3) in Schwefelsäurehydrat (H_2SO_4) angesehen. In Wirklichkeit enthält sie als Hauptbestandteil meist $H_2S_2O_7$, Pyroschwefelsäure, aus der das sog. 45 proz. Oleum ganz und gar besteht. Die übrigen Sorten sind bei Gehalten unter 45 Proz. Gemenge von Pyroschwefelsäure mit Hydrat, bei solchen über 45 Proz. Gemenge der ersteren mit Anhydrid. Der Gehalt wird stets in Prozenten von Anhydrid angegeben, ohne Rücksicht auf das Vorhandensein der Pyroschwefelsäure zu nehmen. Diese selbst wird für die Analyse betrachtet als ein Gemenge von 55 Teilen H_2SO_4 mit 45 Teilen SO_3.

Schmelzpunkte von Oleum nach Knietsch
(Ber. 34, 4100; 1901).

Prozent SO_3	Schmelzpunkt Grad	Prozent SO_3	Schmelzpunkt Grad	Prozent SO_3	Schmelzpunkt Grad
0	+ 10	35	+ 26.0	70	+ 9.0
5	+ 3.5	40	+ 33.8	75	+ 17.2
10	— 4.8	45	+ 34.8	80	+ 20.0
15	— 11.2	50	+ 28.5	85	+ 33.0 (27.0) [1]
20	— 11.0	55	+ 18.4	90	+ 34.0 (27.7)
25	— 0.6	60	+ 0.7	95	+ 36.0 (26.0)
30	+ 15.2	65	+ 0.8	100	+ 40.0 (17.7)

Siedepunkte von Oleum nach Knietsch
(a. a. O. S. 4110).

SO_3, Gesamt-Prozent	SO_3, freies Prozent	Siedepunkt ° C	Barometerdruck mm
82.3	3.64	212	759
83.4	9.63	170	759
86.45	26.23	125	759
89.5	42.84	92	759
93.24	63.20	60	759
99.5	97.2	43	759

[1]) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte von frischen, noch nicht polymerisierten Säuren.

Spezifische Gewichte der rauchenden Schwefelsäure bei 35° nach Knietsch (a. a. O. S. 4101).

Gesamt-SO_3 Prozent	SO_3 frei Prozent	Spez. Gew.	Gesamt-SO_3 Prozent	SO_3 frei Prozent	Spez. Gew.
81.63	0	1.8186	91.18	52	1.9749
81.99	2	1.8270	91.55	54	1.9760
82.36	4	1.8360	91.91	56	1.9772
82.73	6	1.8425	92.28	58	1.9754
83.09	8	1.8498	92.65	60	1.9738
83.46	10	1.8565	93.02	62	1.9709
83.82	12	1.8627	93.38	64	1.9672
84.20	14	1.8692	93.75	66	1.9636
84.56	16	1.8756	94.11	68	1.9600
84.92	18	1.8830	94.48	70	1.9564
85.30	20	1.8919	94.85	72	1.9502
85.66	22	1.9020	95.21	74	1.9442
86.03	24	1.9092	95.58	76	1.9379
86.40	26	1.9158	95.95	78	1.9315
86.76	28	1.9220	96.32	80	1.9251
87.14	30	1.9280	96.69	82	1.9183
87.50	32	1.9338	97.05	84	1.9115
87.87	34	1.9405	97.42	86	1.9046
88.24	36	1.9474	97.78	88	1.8980
88.60	38	1.9534	98.16	90	1.8888
88.97	40	1.9584	98.53	92	1.8800
89.33	42	1.9612	98.90	94	1.8712
89.70	44	1.9643	99.26	96	1.8605
90.07	46	1.9672	99.63	98	1.8488
90.44	48	1.9702	100.00	100	1.8370
90.81	50	1.9733			

Eigenschaften der rauchenden Schwefelsäuren. Die Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$, also Oleum von 45 Proz. SO_3, sowie auch diejenigen Säuren, welche neben Pyroschwefelsäure nur wenig H_2SO_4 oder SO_3 enthalten, also Oleumsorten von etwas unter 40 Proz. bis beinahe 60 Proz. sind fest; dagegen diejenigen Sorten, welche 0 bis fast 40 Proz. oder 60 bis 70 Proz. SO_3 enthalten, sind ölige Flüssigkeiten. Über 70 Proz. hinaus ist das „Oleum" wieder fest und geht schließlich in reines Anhydrid über.

Formeln zur Herstellung verschiedener Oleumsorten. Man kann obige Tabelle auch benutzen, wenn es sich darum handelt, aus einem Oleum durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine Säure mit weniger freiem SO_3 herzustellen. Hierfür hat Gerster (Chem.-Ztg. **11**, 3; 1887) folgende Formel gegeben:

$$x = 100\,\frac{b - a}{a - c}$$

bei der x die zu 100 Teilen des Oleums zuzusetzende Schwefelsäure, a das Gesamt-SO_3 in 100 Teilen der gewünschten Säure, b das Gesamt-SO_3 in 100 Teilen des zu verdünnenden Oleums, c das SO_3 in 100 Teilen

der zur Verdünnung verwendeten Schwefelsäure bedeutet. Die Werte für a und b werden aus der obigen Tabelle entnommen; c erfährt man durch Multiplikation des Prozentgehaltes der Schwefelsäure an H_2SO_4 mit 0,816.

Um eine rauchende Säure C mit z Proz. SO_3 aus zwei anderen, A mit x Proz. SO_3 und B mit y Proz. SO_3 (wobei $x > z > y$ sein muß) darzustellen, verfährt man nach der Gleichung: $\frac{z-y}{x-y}$ Teile A + $\frac{x-z}{x-y}$ Teile B = 1 Teil C. Arbeitet man mit Monohydrat, dann wird y = 0. (Messel, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 1174; 1907).

Verunreinigungen. Diese können ganz dieselben wie bei der gewöhnlichen Schwefelsäure sein, werden aber, seitdem die rauchende Schwefelsäure ausschließlich durch das Kontaktverfahren dargestellt wird, nur in unbedeutendem Maße auftreten.

Über die Prüfung auf diese Verunreinigungen vgl. das bei der Prüfung der gewöhnlichen Schwefelsäure Angeführte (S. 439 ff.).

Quantitative Analyse der rauchenden Schwefelsäure[1]).

Schon die Probenahme hat hier ihre Schwierigkeiten. Bei dem flüssigen Oleum oder den teilweise oder ganz krystallisierten Produkten bis 45 Proz. SO_3 sind diese nicht sehr groß, da die letzteren sich ohne Gefahr in einem verschlossenen Gefäße auf dem Sandbade bei 30° verflüssigen lassen. Zugelötete Blechflaschen werden in den Fabriken meist in einem erwärmten Raume aufgestellt, so daß ihr Inhalt ohnehin flüssig ist. Am besten öffnet man vor dem Erwärmen den Verschluß und bedeckt sofort wieder mit einem Uhrglase, wobei kein merklicher Verlust stattfindet; dies verhütet das Entstehen von Druck, welcher beim Öffnen einen Unfall verursachen könnte.

Die an SO_3 reicheren Produkte lassen sich durch Erwärmen nicht völlig verflüssigen; es bleibt immer ein gallertartiger Rückstand, aber da dieser dieselbe Zusammensetzung wie der flüssige Teil hat, so kann man das Muster unbesorgt dem letzteren entnehmen.

Das so gezogene größere Muster dient zur Entnahme der für die Analyse dienenden Proben mittels der nachher zu beschreibenden Pipetten.

Festes Oleum (Pyroschwefelsäure) muß in der Probeflasche vor dem Ansaugen der Probe durch mäßiges Erwärmen verflüssigt werden und bleibt dann so lange genug flüssig, um es auch nach dem Wägen noch aus der Pipette auslaufen lassen zu können. Eigentliches Anhydrid oder dem nahe kommende Produkte können jedoch nicht in dieser Art behandelt werden, weil sie dabei zu massenhafte Dämpfe ausstoßen

[1]) Fürstenau, Chem.-Ztg. **4**, 18; 1880; Möller, ebenda S. 569; Becker, S. 600; Cl. Winkler, Chem. Ind. **3**, 194; 1880; Clar u. Gaier, ebenda **4**, 251; 1881; Rosenlecher, Zeitschr. f. anal. Chem. **37**, 209; 1898; Setlik, Chem.-Ztg. **13**, 1670; 1889; Rabe, Chem.-Ztg. **15**, 345; 1901; Lunge und Berl, Taschenb. f. die anorg. Großindustrie, 4. Aufl. ,S. 165; Lunge, „Sodaindustrie", 3. Aufl., I, 204.

würden. Hier verfährt man nach Stroof, wie folgt. Einige Stücke des Anhydrids werden in einer Flasche mit Glasstopfen abgewogen und hier mit so viel genau analysiertem Monohydrat gemischt, daß ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes Oleum von etwa 70 Proz. SO_3 entsteht. Die Lösung wird durch Erwärmen auf 30—40° bei lose aufgesetztem Stopfen befördert. Die Analyse des Gemisches wird wie sonst bewerkstelligt.

Das Prinzip der Analyse von Oleum ist folgendes. Da dessen Wert wesentlich auf seinem Gehalt an freiem Anhydrid, SO_3, beruht, so bestimmt man durch Titrieren die Gesamt-Acidität, die man als SO_3 berechnet. Das zu 100 Proz. fehlende, als H_2O angenommen, würde für je 18,016 Teile H_2O immer 80,07 Teile SO_3 beanspruchen, um H_2SO_4 zu bilden. Dies wird ausgerechnet und das übrig bleibende SO_3 als freies Anhydrid angenommen. Man muß aber bedenken, daß außer dem Wasser noch andere Bestandteile vorhanden sein können, von denen namentlich SO_2 einen erheblichen Einfluß ausübt (s. u.); zuweilen kommen auch fixe Bestandteile in mehr als Spuren vor. Diese muß man also bestimmen und von dem Wasser abziehen, weil sonst der Gehalt an freiem SO_3 zu niedrig erscheinen würde.

Die Analyse von rauchender Schwefelsäure oder Anhydrid wird folgendermaßen ausgeführt.

Das Oleum wird häufig abgewogen in gewogenen, dünnwandigen Kugelröhren von ca. 20 mm Durchmesser, die nach beiden Seiten in lange, kapillare Spitzen auslaufen. Man saugt 3—5 g des eben geschmolzenen, vollkommen homogenen Oleums in eine solche Kugelröhre, welche davon nicht ganz zur Hälfte gefüllt sein soll. Das Ansaugen geschieht am bequemsten mit Hilfe einer gewöhnlichen enghalsigen Flasche, welche mit einem Kautschukstopfen verschlossen ist, und durch den ein dichtschließender Glashahn geht, über dessen freies Ende ein Kautschukschlauch gezogen ist. Man stellt in der Flasche durch Aussaugen mit dem Munde ein teilweises Vakuum her, schließt den Hahn, schiebt den Kautschukschlauch über eines der kapillaren Enden der Wiegekugel und läßt nun durch Öffnen des Hahnes beliebig viel Oleum in letztere treten.

Nach dem Reinigen schmilzt man eines der kapillaren Enden zu (Verdampfen von SO_3 oder Anziehung von Feuchtigkeit durch das andere Kapillarröhrchen findet während des Abwägens nicht in merklichem Maße statt) und wägt, am besten auf einem Platintiegelchen, das zwei Einschnitte hat, in welchen die Enden der Kugelröhre lagern; bei zufälligem Zerbrechen der Kugel ergießt sich dann die Säure in den Tiegel statt auf die Wage.

Hierauf wird das Kugelrohr mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyerkolben (Fig. 145) gesteckt, dessen Hals durch die Kugel gerade verschlossen wird, und in dem genügend Wasser vorhanden ist, damit die Spitze des Rohres ziemlich tief eintaucht. Ein Verlust durch Verdampfen von SO_3 beim Zusammentreten des Oleums mit Wasser ist hierdurch ausgeschlossen. Man bricht nun die obere Spitze ab, spült nach völligem Auslaufen des Oleums die Röhre

durch Auftropfen von Wasser in das obere Kapillarrohr nach und spült schließlich die ganze Kugelröhre durch Ansaugen von Wasser gut aus. Die Flüssigkeit wird auf 500 ccm gebracht und je 50 ccm zur Titrierung verwendet. Diese erfolgt mit $^1/_5$ Normal-Natronlauge (1 ccm = 0,008 g SO_3) und Methylorange als Indikator (nicht mit Lackmus; vgl. S. 477). Von der gefundenen Acidität wird die von SO_2 herrührende und durch Titrieren einer anderen Probe mit Jodlösung ermittelte abgezogen.

Clar und Gaier wägen das Anhydrid (Oleum) in 58 mm hohen und 17 mm weiten Glasfläschchen (Fig. 146) ab, welche einen hohen, eingeschliffenen, oben kugelförmig erweiterten Stöpsel tragen, der an seiner obersten Spitze eine kleine, durch ein Glaspfröpfchen zu verschließende Öffnung hat. Das Innere dieses Stöpsels wird mit Glaswolle ausgefüllt und letztere etwas befeuchtet. Man bringt in dieses Fläschchen 2—3 g des geschmolzenen Anhydrids oder der rauchenden Säure, setzt schnell den Stopfen auf, wägt, befestigt den Kopf des Stopfens durch Umlegen eines starken Platindrahtes um dessen Einschnürung und läßt nun das Fläschchen in umgekehrter Stellung, also mit nach unten gerichteter Mündung, in einen geneigt gehaltenen Kolben von ungefähr 2 l Inhalt gleiten, welcher etwa 500 ccm Wasser von 50 bis 60° enthält, worauf man den wieder aufrecht gestellten Kolben sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Um einem möglichen Herausfallen des Stopfens vorzubeugen, kann man ihn vorher mit dünnem Platindraht an den Flaschenhals festbinden.

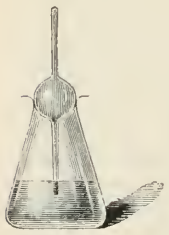


Fig. 145.

Fig. 146.

Bei passender Beschwerung nimmt das Fläschchen mit nach unten gerichtetem Kopfe eine schräge Lage im Wasser an, was für den Verlauf der nachfolgenden Reaktion am günstigsten ist. Anfänglich entweicht ein Teil der durch die Wärme des Wassers ausgedehnten Luft aus dem Fläschchen, später dringt Wasser in dasselbe ein und bewirkt ohne besonders heftige Reaktion die Verdünnung seines Inhalts. Durch Abkühlen des Kolbens von außen läßt sich die Prozedur beschleunigen; Schütteln, überhaupt jede heftige Bewegung ist zu vermeiden. Zuletzt wird das Fläschchen außen und innen mit Wasser abgespült, die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 l verdünnt und je 100 ccm derselben mit $^1/_5$ Normal-Natron und Methylorange als Indikator titriert.

Sehr bequem zum Abwägen der rauchenden Schwefelsäure oder des geschmolzenen Anhydrids ist die von Cl. Winkler empfohlene gläserne Hahnröhre (Fig. 147). Die konische Verjüngung des zur Kapillare ausgezogenen längeren Rohrendes muß eine recht gleichmäßige, der Schluß des Hahnes, welcher nicht gefettet werden darf, ein ganz

dichter sein. Der längere Teil der Röhre wird durch Ansaugen bis zur Hälfte, höchstens bis zu zwei Dritteln mit der zu untersuchenden Säure gefüllt, der Hahn hierauf geschlossen und die Röhre mit der Spitze nach oben gekehrt, so daß ihr Inhalt nach dem Hahnschlüssel hinfließt. Hierauf nimmt man die Säuberung der Spitze durch sorgfältiges Abwischen mit Papier vor und wägt die Röhre in horizontaler Lage. Eine Veränderung des Gewichts während des Wägens steht durchaus nicht zu befürchten. Man stellt nun die Röhre mit der Spitze nach unten in ein Becherglas, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet, und bewirkt den Ausfluß der Säure höchst allmählich, am besten unter Regulierung durch einen aufgesetzten Schraubenquetschhahn. Gilt es, sehr hochgradige Säure oder reines Anhydrid (welches sich lange flüssig hält) zu verdünnen, so läßt man den Röhreninhalt in eine Schicht grob gestoßenen, krystallisierten und völlig neutralen Glaubersalzes ausfließen, wobei dessen Krystallwassergehalt die Verdünnung ruhig und gefahrlos bewirkt (vgl. jedoch a. f. S.). Zuletzt spritzt man in die Hahnröhre von oben einen Tropfen Wasser, läßt kurze Zeit stehen und kann nun das Ausspülen der Röhre vornehmen. Das Glaubersalz wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein mit der Pipette herausgehobener Teil titriert.

Fig. 147.

Am bequemsten, nicht nur für diesen Zweck, sondern überhaupt in allen Fällen, wo Flüssigkeiten abgewogen werden sollen, welche mit der Luft nicht in Berührung kommen dürfen (rauchende Säuren aller Art, Ammoniak usw.), ist die Kugelhahnpipette von Lunge und Rey, Fig. 148. Die Hähne *a* und *c* müssen auch ohne Einfetten dicht schließen. Man schließt *c*, öffnet *a*, saugt bei *d* (am besten mit Hilfe eines Gummischlauches) und schließt während des Saugens *a*, so daß in *b* eine Luftverdünnung entsteht. Nun taucht man *e* in die Säure ein und öffnet *c*, aber nicht *a*, worauf die Säure in der Pipette aufsteigt; sie darf jedoch nicht bis *c* steigen. Die Dämpfe werden in *b* zurückgehalten. Man schließt *c*, reinigt *e* auswendig, steckt die Pipette in das Schutzrohr *f* und wägt. (Bei stark rauchender Salpetersäure und dergl. kann während des Wägens ein Tröpfchen aus der Spitze von *e* austreten. In solchen Fällen ist es besser, von vornherein etwas Wasser in *f* mitzuwägen, wobei aber die leere Pipette noch nicht in *f* eingeführt sein darf, damit ihre Spitze nicht benetzt wird.) Dann nimmt man sie aus *f* heraus, steckt *e* in Wasser, läßt durch Öffnen von *c* den Inhalt langsam auslaufen, spritzt durch *d* und *a* etwas Wasser in *b* ein, läßt etwas stehen und spült vollständig nach. Wenn man nur 0,5—1 g Säure abgewogen hat, titriert man lieber direkt; die Resultate fallen so genauer als beim Verdünnen auf größeres Volumen und Herauspipettieren aus. Bei größeren Mengen verdünnt

man auf ein bestimmtes Volumen und pipettiert einen Teil zur Analyse heraus.

Sehr empfehlenswert ist der Vorschlag von Brewster (Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1376; 1907), die in der Kugelhahnpipette abgewogene Säure durch ein enges Glasrohr, das im unteren Teile seitlich abgebogen ist, in ca. 20 ccm Wasser einfließen zu lassen. Die Kugelhahnpipette wird mit den anhaftenden Säureresten zurückgewogen und ist, da sie mit Wasser nicht ausgespült zu werden braucht, sofort für einen nächsten Versuch bereit. Das seitlich abgebogene Glasrohr wird innen zur Entfernung der Dämpfe und außen mit Wasser abgespült und die Titrierung der verdünnten Säure wie üblich vorgenommen. Es gelingt mit dieser Arbeitsweise, jeden Verlust durch Rauchen des Oleums zu vermeiden.

Fig. 148.

Hoel (ebenda S. 785) wägt die rauchende Säure in einem engen Wägeglas ab; das Gläschen wird umgekehrt in eine mit Wasser beschickte Porzellanschale gehalten und der vollständig in Wasser untergetauchte Glasstopfen mit einer gläsernen Pinzette geöffnet. Diese stellt man sich aus zwei auf einer Seite zugeschmolzenen Glasrohren her, die durch ein Stück Stahldraht verbunden werden, das man in die nicht zugeschmolzenen, aber mit Siegellack gefüllten Glasenden einführt.

Stärkstes (über 70 proz.) Oleum kann man nicht direkt in Wasser einlaufen lassen, ohne Verlust zu erleiden. Man wägt solches Oleum in Glaskügelchen wie oben ab, schmilzt beide Enden zu, bringt das Kügelchen in eine ziemlich viel Wasser enthaltende Flasche, verschließt diese mit einem dicht schließenden Glasstopfen, zertrümmert das Kügelchen durch Schütteln der Flasche, läßt etwas stehen und titriert. (Das (S. 475) vorgeschriebene Auslaufenlassen in gepulvertes Glaubersalz gibt nicht ganz genaue Resultate, weil der Umschlag der Farbe des Indikators dabei nicht scharf ist.)

Wie schon erwähnt (S. 474), muß man von der durch Titration ermittelten Acidität dasjenige abziehen, was auf Rechnung von schwefliger Säure kommt, die kaum je in käuflichem Oleum fehlt. Lunge hat (Zeitschr. f. angew. Chem. **8**, 221, 1895) folgenden hierbei zu beachtenden Umstand hervorgehoben: Man bestimmt allgemein die schweflige Säure mit Jodlösung und bringt sie dann von der gleichzeitig ermittelten Gesamtacidität in Abzug. Aber hier kann leicht ein Fehler unterlaufen, wenn man nämlich nicht berücksichtigt, daß beim Titrieren der schwefligen Säure der Umschlag der Farbe des Indikators unter ganz verschiedenen Bedingungen stattfindet. Bei Anwendung von Phenolphtalein tritt der Umschlag ein, wenn auf 1 Mol. SO_2 gerade 2 Mol. Na OH kommen, also Na_2SO_3 entstanden ist; bei Methylorange dagegen, wenn auf 1 Mol. SO_2 1 Mol. NaOH verbraucht ist, also $NaHSO_3$

entstanden ist. Lackmus kann man für SO_2 gar nicht anwenden, da hier ganz unbestimmte, zwischen beiden eben erwähnten Grenzen liegende Ergebnisse erhalten werden (vergl. S. 84).

Es ist aus diesem Grunde nicht tunlich, die rauchende Schwefelsäure mit Lackmus zu titrieren, weil man dann gar nicht weiß, wieviel man für SO_2 in Abzug bringen soll. Da auch Phenolphtalein wegen des unvermeidlichen Kohlensäuregehaltes der Natronlauge (Ammoniak fällt ja hier als Titrierflüssigkeit außer Betracht) kein guter Indikator für diesen Fall ist, so wird man jedenfalls beim Methylorange bleiben müssen, muß aber dann bedenken, daß 1 ccm Normalnatron (0,0400 g NaOH), das $\frac{1}{2}$ Mol. SO_3 (0,040035 g SO_3) anzeigt, ein ganzes Mol. SO_2 (0,06407 g SO_2) neutralisiert. Man darf also für jedes verbrauchte ccm der $^1/_{10}$-Jodlösung nicht, dem Äquivalentverhältnisse nach, je 0,1 ccm Normalnatron, sondern nur 0,05 ccm Normalnatron oder 0,1 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Natron usw. von dem Gesamttiter in Abzug bringen. Wird dies vernachlässigt, so begeht man bei rauchender Schwefelsäure einen sehr großen Fehler. Da nämlich bei der Analyse alles, was nicht als SO_3 oder SO_2 vorhanden ist, als Wasser gerechnet wird, so wird man bei der unrichtigen Verrechnung der SO_2 nicht nur zu wenig SO_3, sondern auch gerade ebenso viel mehr Wasser finden, wird dieses natürlich mit der entsprechenden Menge SO_3 (= 4,4445 mal der Menge des Wassers) verbunden denken müssen und dann viel zu wenig freies SO_3 zu haben glauben.

In einem konkreten, von Lunge a. a. O. aus der Praxis entnommenen Beispiele war durch unrichtige Verrechnung der schwefligen Säure ein Irrtum von $8^1/_4$ Proz. freiem SO_3 zum Nachteile der Fabrik vorgekommen — allerdings ein ganz extremer Fall.

Genau dieselbe Rücksicht muß man natürlich nehmen, wenn man, statt das Wasser mit 4,4445 zu multiplizieren, um das dadurch gebundene SO_3 zu finden, die Tabelle S. 479 anwendet, die freilich im vorliegenden Falle keine Zeitersparnis bei der Rechnung gewährt. Man muß nämlich den ersten Teil der Rechnung ganz wie oben ausführen, also die vorhandenen Mengen von Gesamt-SO_3, SO_2 und H_2O ermitteln. Die SO_2 muß aber doch außer Spiel bleiben und darf nicht etwa durch unrichtige Anwendung der Tabelle so verrechnet werden, als ob sie Wasser wäre.

Im Obigen ist wie bei allen bisher gegebenen Anweisungen zur Gehaltsbestimmung des Oleums alles als H_2O angenommen, was nicht als SO_3 und SO_2 gefunden worden ist. Es wird sich jedenfalls empfehlen, auch die fixen Verunreinigungen durch Abdampfen zu bestimmen, da sonst der 4,4445fache Betrag derselben an SO_3 zu wenig gefunden wird.

Rosenlecher (Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 209; 1898) beschreibt ganz eingehend die in Freiberg für die Betriebskontrolle angewendete Methode. Man stellt sich Wägeröhrchen von der in Fig. 149 gezeigten Gestalt aus einer 5—6 mm weiten Glasröhre dar, gleich eine größere Anzahl auf einmal, wobei die auf der Figur angegebenen Dimensionen

einzuhalten sind. Die Enden der Kapillaren werden vor einer kleinen Spiritusflamme auf $\frac{1}{2}$ mm, bei ganz starkem Oleum und Anhydrid auf $\frac{1}{4}$ mm Öffnung verengert. Die Füllung erfolgt durch Ansaugen vermittels eines über die kürzere Kapillare gezogenen kapillaren Gummischlauches, eventuell unter Einschiebung eines mit Krystallsoda gefüllten Reagierzylinders. Man saugt, bis die Flüssigkeit in die Kugel zu steigen beginnt, die schweren Anhydriddämpfe aber noch nicht bis in den kurzen Schenkel gelangt sind. Nun dreht man das Kugelröhrchen so, daß die Schenkel nach oben stehen, bringt durch sanftes Aufklopfen die Flüssigkeit größtenteils in die Kugel, wischt gründlich mit Filtrierpapier ab und legt die gefüllten Röhrchen der Reihe nach quer über eine mit numerierten Ausschnitten versehene Pappschachtel. Die Abwägung erfolgt auf einem Platintiegel (S. 473) oder auf einem dazu angefertigten Gestell aus Messingdraht. Bei der angegebenen Weite der Kapillaren ist eine Wasseranziehung oder Verdunstung während der Zeit der Vorbereitung und des Wägens selbst bei reinem Anhydrid nicht zu be-

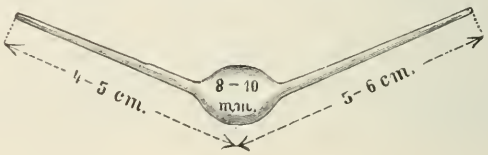


Fig. 149.

fürchten; doch darf man natürlich die Röhrchen weder vor noch nach dem Wägen direkt mit den Fingern angreifen, um sie nicht zu erwärmen. Die Überführung in wäßrige Lösung erfolgt durch Einführung in mit 20—30 ccm Wasser von Zimmertemperatur und dem Indikator beschickte Flaschen in der Art, daß das Oleum nicht ausfließen kann, Aufsetzen des Glasstöpsels, der vom Wasser benetzt sein muß, und in horizontaler Lage der Flasche, wobei der Indikator seine Farbe noch behalten soll, festes Eindrücken des Stöpsels und Schütteln der Flasche bis zu völliger Zertrümmerung des Röhrchens und Verschwinden der weißen Dämpfe, worauf man durch den Flaschenhals selbst titriert. Selbst bei schnellem Arbeiten betragen die Differenzen selten mehr als 0,15 Proz. (was sich augenscheinlich auf den Gesamtsäuregehalt, nicht auf das freie SO_3 bezieht).

Dobriner und Schranz (Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 453; 1896) lösen 6—8 g in einer Röhre eingeschmolzenes Oleum durch Zertrümmern der Röhre in ca. 150 ccm Wasser in einer verschlossenen Literflasche und fügen eine solche Menge abgewogenes, chemisch reines und trockenes Natriumcarbonat hinzu, daß nur noch 3—4 ccm Normallauge zum Rücktitrieren erforderlich sind. Hierdurch werden die Fehler der Titerstellung, der Bürette usw. auf einen verschwindend kleinen Betrag gebracht.

Die Resultate der Titrierung werden zuerst auf Prozente von Gesamt-SO_3 (mit oder ohne Wasser) berechnet, wobei jedes ccm N.-

Natronlauge 0,040035 g SO_3 anzeigt; das Verhältnis zwischen freier Säure SO_3 und dem vorhandenen H_2SO_4 kann dann aus folgender von Knietsch (Ber. **34**, 4114; 1901) berechneter Tabelle entnommen werden. Man kann sich auch der allgemeinen Formel

$$SO_3 = S - 4{,}4445\,(100 - S)$$

bedienen, in welcher SO_3 das freie Schwefeltrioxyd und S das durch Titrierung gefundene Gesamt-SO_3 bedeutet.

Tabelle zur Auffindung des Gehaltes des Oleums an freiem SO_3 aus dem analytisch gefundenen Gehalt an gesamtem SO_3.

SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3	
Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei
81.63	0.0	84.7	16.7	87.8	33.6	90.9	50.5	94.0	67.3	97.0	83.7
81.7	0.4	84.8	17.2	87.9	34.1	91.0	51.0	94.1	67.9	97.1	84.2
81.8	0.9	84.9	17.8	88.0	34.7	91.1	51.6	94.2	68.4	97.2	84.8
81.9	1.5	85.0	18.3	88.1	35.2	91.2	52.1	94.3	69.0	97.3	85.3
82.0	2.0	85.1	18.9	88.2	35.8	91.3	52.6	94.4	69.5	97.4	85.8
82.1	2.6	85.2	19.4	88.3	36.3	91.4	53.2	94.5	70.1	97.5	86.4
82.2	3.1	85.3	20.0	88.4	36.8	91.5	53.7	94.6	70.6	97.6	86.9
82.3	3.6	85.4	20.5	88.5	37.4	91.6	54.3	94.7	71.2	97.7	87.5
82.4	4.2	85.5	21.0	88.6	37.9	91.7	54.8	94.8	71.7	97.8	88.0
82.5	4.7	85.6	21.6	88.7	38.5	91.8	55.4	94.9	72.2	97.9	88.6
82.6	5.3	85.7	22.2	88.8	39.0	91.9	55.9	95.0	72.8	98.0	89.1
82.7	5.8	85.8	22.7	88.9	39.6	92.0	56.4	95.1	73.3	98.1	89.7
82.8	6.4	85.9	23.2	89.0	40.1	92.1	57.0	95.2	73.9	98.2	90.2
82.9	6.9	86.0	23.8	89.1	40.6	92.2	57.5	95.3	74.4	98.3	90.7
83.0	7.5	86.1	24.3	89.2	41.2	92.3	58.1	95.4	75.0	98.4	91.3
83.1	8.0	86.2	24.9	89.3	41.7	92.4	58.6	95.5	75.5	98.5	91.8
83.2	8.5	86.3	25.4	89.4	42.3	92.5	59.2	95.6	76.1	98.6	92.4
83.3	9.1	86.4	26.0	89.5	42.8	92.6	59.7	95.7	76.6	98.7	92.9
83.4	9.6	86.5	26.5	89.6	43.4	92.7	60.3	95.8	77.1	98.8	93.5
83.5	10.2	86.6	27.0	89.7	43.9	92.8	60.8	95.9	77.7	98.9	94.0
83.6	10.7	86.7	27.6	89.8	44.5	92.9	61.3	96.0	78.3	99.0	94.6
83.7	11.3	86.8	28.1	89.9	45.0	93.0	61.9	96.1	78.8	99.1	95.1
83.8	11.8	86.9	28.7	90.0	45.6	93.1	62.4	96.2	79.3	99.2	95.6
83.9	12.3	87.0	29.2	90.1	46.1	93.2	63.0	96.3	79.9	99.3	96.2
84.0	12.9	87.1	29.8	90.2	46.6	93.3	63.5	96.4	80.4	99.4	96.7
84.1	13.4	87.2	30.3	90.3	47.2	93.4	64.1	96.5	81.0	99.5	97.3
84.2	14.0	87.3	30.9	90.4	47.7	93.5	64.6	96.6	81.5	99.6	97.8
84.3	14.5	87.4	31.4	90.5	48.3	93.6	65.2	96.7	82.0	99.7	98.4
84.4	15.1	87.5	31.9	90.6	48.8	93.7	65.7	96.8	82.6	99.8	98.9
84.5	15.6	87.6	32.5	90.7	49.4	93.8	66.2	96.9	83.1	99.9	99.5
84.6	16.2	87.7	33.0	90.8	49.9	93.9	66.8				

Grünhut (Zeitschr. f. anal. Chem. **38**, 167; 1899) gibt folgende Tabelle (S. 480), durch die man sofort Hundertstel Prozente ablesen kann. Die linke Hälfte zeigt die Mengen von Trioxyd, die den gefundenen ganzen Prozenten H_2SO_4 entsprechen. Für 106 Proz. H_2SO_4 sucht man z. B. die Stelle, welche im Kreuzungspunkte der Vertikalspalte 10 und der

Tabelle zur Ermittlung des Schwefeltrioxydgehaltes im Oleum aus der als H_2SO_4 berechneten Gesamt-Acidität.

Ganze			*	Hundertstel									
10	11	12		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	44.428	88.857	0	0	0.044	0.089	0.133	0.178	0.222	0.267	0.311	0.355	0.400
4.443	48.871	93.300	1	0.444	0.489	0.533	0.578	0.622	0.666	0.711	0.755	0.800	0.844
8.886	53.314	97.743	2	0.889	0.933	0.977	1.022	1.066	1.111	1.155	1.200	1.244	1.288
13.329	57.757	—	3	1.333	1.377	1.422	1.466	1.511	1.555	1.599	1.644	1.688	1.733
17.771	62.200	—	4	1.777	1.822	1.866	1.910	1.955	1.999	2.044	2.088	2.133	2.177
22.214	66.643	—	5	2.221	2.266	2.310	2.355	2.399	2.444	2.488	2.532	2.577	2.621
26.657	71.085	—	6	2.666	2.710	2.755	2.799	2.843	2.888	2.932	2.977	3.021	3.066
31·100	75.528	—	7	3.110	3.154	3.199	3.243	3.288	3.332	3.377	3.421	3.465	3.510
35.543	79.971	—	8	3.554	3.599	3.643	3.688	3.732	3.776	3.821	3.865	3.909	3.954
39.986	84.414	—	9	3.999	4.043	4.087	4.132	4.176	4.221	4.265	4.310	4.354	4.398

Horizontalspalte 6 entspricht = 26,657 Proz. Der rechten Hälfte entnimmt man die Werte für die Dezimalstellen. Man sucht in der Vertikalspalte * die erste Dezimale und geht horizontal nach rechts, bis man an die Spalte gelangt, die oben mit der zweiten Dezimale überschrieben ist. So findet man z. B. für 0,78 Proz. H_2SO_4 den Wert 3,465. Man addiert nun die Prozente für die Ganzen und die Dezimalen. Hatte man also bei der Titration 106,78 Proz. H_2SO_4 gefunden, so bekommt man dafür 26,657 + 3,465 = 30,12 Proz. als Prozentgehalt des Oleums an Trioxyd. Selbstverständlich berücksichtigt man dabei nach S. 476 und 477 das SO_2 und den festen Abdampfrückstand.

Setlik (Chem.-Ztg. **13**, 1670; 1889) beschreibt eine einfache und rasch ausführbare Bestimmung der rauchenden Schwefelsäure. Sie stützt sich auf die bekannte Eigenschaft des Oleums, an der Luft zu rauchen, bis alles SO_3 in Schwefelsäuremonohydrat verwandelt ist. Die Analyse wird wie folgt ausgeführt. Man wägt wenigstens 50 g (um die Rechnung abzukürzen, am besten 100 g) von dem betreffenden Muster auf einer gewöhnlichen Wage (Empfindlichkeit 0,1 g) in einem langhalsigen, 130 bis 200 ccm fassenden Kolben und läßt destilliertes Wasser aus einer gut ausgezogenen, in $^1/_{10}$ ccm geteilten Hahnbürette langsam tropfenweise zufließen. Da die Reaktion immerhin sehr heftig ist, so muß man für gute Kühlung des Kolbens sorgen. Zu Anfang zischt der ins Oleum gefallene Tropfen sehr stark und bildet dicke Nebel; nach und nach wird die Reaktion ruhiger und die Nebel geringer. Gegen Ende der Reaktion muß man, um gut beobachten zu können, nach Zusatz eines jeden Tropfens so lange schütteln, bis der Rauch von der Schwefelsäure vollständig absorbiert ist. Wenn sich an der Oberfläche der Säure gar kein Rauch mehr bildet, und ein in die Mitte gefallener Tropfen sich ruhig auflöst, so ist die Operation beendet.

Die Berechnung der Analyse ist sehr einfach: 9 ccm H_2O sättigten 40 SO_3, also 100 ccm H_2O entsprechen 444 SO_3. Hat man beispielsweise 100 g Oleum genommen und 6 ccm Wasser verbraucht, so enthält das Muster 26,64 Proz. freies SO_3. Man kann sich leicht eine Tafel herstellen, die gleich den Gehalt an SO_3 angibt:

Verbrauchte ccm Wasser für 100 g Muster	freies SO_3	Verbrauchte ccm Wasser für 100 g Muster	freies SO_3
0,1	0,444	1,1	4,882
0,2	0,888	1,2	5,332
0,3	1,333	1,3	5,777
0,4	1,776	1,4	6,221
0,5	2,222	1,5	6,666
0,6	2,664	1,6	7,104
0,7	3,110	1,7	7,544
0,8	3,551	1,8	7,996
0,9	3,996	1,9	8,440
1,0	4,444	2,0	8,888

Es ist gut, vor der Analyse die Stärke des Oleums ungefähr zu kennen, da ein über 35 Proz. SO_3 enthaltendes Oleum der heftigen Reaktion wegen nicht gut direkt titriert werden kann. Zweckmäßiger verdünnt man dann das Muster durch Zusatz von Schwefelsäuremonohydrat zuerst auf 30—35 Proz. Natürlich muß das Monohydrat sorgfältig bereitet sein und in gut schließenden Flaschen aufbewahrt werden. Setlik empfiehlt diese Methode zur Fabrikationskontrolle. Bei ein wenig Übung sei sie schnell auszuführen und bleibe hinsichtlich Genauigkeit (?) nicht hinter der Titration mit Normallauge zurück, besonders dann, wenn das Oleum durch schweflige oder arsenige Säure, Eisensulfat oder andere Körper verunreinigt ist.

Auf einigermaßen ähnlichem Prinzipe beruht die Methode von Rabe (Chem.-Ztg. **25**, 345; 1901), doch operiert dieser zur Beseitigung des Rauchens nicht mit Wasser, sondern mit starker (95 proz.) Schwefelsäure von ganz bestimmtem Gehalte, was freilich die Methode nur komplizierter und in der Ausübung noch weniger sicher macht (vgl. darüber Lunges „Sodaindustrie", 3. Aufl. I, 212). Seine Methode wie auch die von Setlik ist nur für Betriebsproben, nicht für den Verkauf brauchbar.

Sulfat- und Salzsäure-Fabrikation.

Von

Prof. Dr. **G. Lunge** und Privatdozent Dr. **E. Berl**, Zürich.

A. Salzsolen und Salinenbetrieb. [1])

Die Salzsolen werden sowohl am Orte ihrer Gewinnung (Bohrlöcher usw.) als auch dem ihrer technischen Verwertung (Salinen, Ammoniaksodafabrikation usw.) einer regelmäßigen Kontrolle mittels Aräometer unterworfen. Selbstverständlich hat man auch im technischen Betriebe genau auf die Temperatur zu achten und sich von der Richtigkeit der angewendeten Aräometer zu überzeugen. Über die Prüfung der Aräometer und über die häufige Fehlerhaftigkeit der im Handel sich findenden (namentlich der billigeren) Aräometer siehe S. 184ff.

In den Salinen wendet man öfters besondere Aräometer an, die ein direktes Ablesen der „Lötigkeit" oder „Pfündigkeit" gestatten. Mit „Lötigkeit" („Prozentigkeit") bezeichnet man die Gewichtsteile Rohsalz, welche in 100 Gewichtsteilen Salzsole enthalten sind; unter „Pfündigkeit" versteht man die Pfunde Rohsalz, unter „Wasserpfündigkeit" die Pfunde Wasser, welche in einem Kubikfuß Sole enthalten sind, während „Grädigkeit" die Gewichtsteile Wasser angibt, in denen je ein Gewichtsteil Rohsalz gelöst ist.

d^{15}_4	Prozent NaCl	d^{15}_4	Prozent NaCl	d^{15}_4	Prozent Na Cl
1.0064	1	1.0726	10	1.1417	19
1.0137	2	1.0801	11	1.1497	20
1.0209	3	1.0876	12	1.1577	21
1.0282	4	1.0952	13	1.1657	22
1.0355	5	1.1028	14	1.1739	23
1.0429	6	1.1105	15	1.1821	24
1.0503	7	1.1182	16	1.1904	25
1.0577	8	1.1260	17	1.1987	26
1.0651	9	1.1338	18	1.2021	26.4

[1]) Meist auszüglich nach Böckmann.

Gesättigte Kochsalzlösung siedet bei 745 mm Druck bei 107,7° und enthält bei dieser Temperatur 28,4 Proz. Kochsalz.

Über die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht der Salzlösungen und ihrem Salzgehalt gibt vorstehende für 15° C. gültige Tabelle (Karsten, s. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physikalisch-Chemische Tabellen S. 322) Auskunft.

Eine weitere Untersuchung über die spez. Gewichte von Chlornatriumlösungen, mit Reduktion auf Wasser von 4° und allen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln, ist von H. C. Hahn angestellt worden (Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 621; 1898, ausz. Chem. Zentralbl. **1898**, II, 699).

Analyse der Salzsolen und Mutterlaugen.

Man ermittelt 1. das spezifische Gewicht mit einem Densimeter oder einem Baumé schen Aräometer (im letzteren Falle unter Benutzung der auf S. 188 und 429 angegebenen Reduktionstabellen der Grade Baumé auf spezifisches Gewicht).

2. Gesamtchlor (ausgedrückt in Chlornatrium). 10 ccm Sole werden zu 1000 ccm verdünnt und hiervon 10 ccm mit der S. 149 erwähnten Silberlösung titriert.

3. Schwefelsäure. 50 ccm Sole werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, mit etwa dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erwärmen allmählich mit heißer Chlorbaryumlösung gefällt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird wiederholt mit salzsäurehaltigem warmen Wasser dekantiert und auf dem Filter selbst ausgewaschen (vgl. S. 325).

4. Eisenoxyd und Tonerde, Kalk und Magnesia. ¼ l Sole wird mit etwas Salpetersäure erwärmt, mit Ammoniak gefällt und einige Zeit erwärmt. Der abfiltrierte Niederschlag wird nochmals mit Salzsäure gelöst und wieder gefällt, worauf man Eisenoxyd und Tonerde in bekannter Weise ermittelt.

Im Filtrate werden Kalk und Magnesia auf die S. 491ff. angegebene Weise bestimmt. Die Berechnung der Analysenresultate geschieht genau nach den bei der Analyse des Salzes (S. 488) angegebenen Vorschriften.

5. Doppeltkohlensaure Salze von Eisenoxydul, Kalk und Magnesia. Man kocht 500 ccm Sole in einem hohen Becherglase oder Erlenmeyerschen Kolben ziemlich stark ein, setzt von neuem Wasser hinzu und wiederholt das Kochen und Eindampfen einige Male. Schließlich setzt man zu der stark eingedampften Flüssigkeit behufs völliger Lösung des ausgeschiedenen Salzes warmes Wasser, filtriert, wäscht mit warmem Wasser aus, löst in Salzsäure, fällt mit (kohlensäurefreiem) Ammoniak, wiederholt event. Lösen und Fällen, filtriert das Eisenoxydhydrat ab, löst es noch feucht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), titriert nach der Reduktion ohne Verdünnung mit Permanganatlösung und zieht die für

die schwache Rotfärbung der Flüssigkeit allein verbrauchte Menge Permanganat ab. Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia wie S. 491ff. Man führt die doppeltkohlensauren Salze in der Analyse als kohlensaure Salze an und hat selbstverständlich von der unter 4 gefundenen Gesamtmenge von Kalk, Magnesia (und Eisenoxyd) den den gefundenen Mengen kohlensaurer Salze entsprechenden Betrag abzuziehen, ehe man den Rest des Kalkes und der Magnesia als Sulfate resp. Chloride in Rechnung stellt. Der Gehalt an Calciumbicarbonat pflegt in den Salzsolen ein nicht geringer (etwa 0,2—0,5 g und darüber pro Liter) zu sein, dagegen findet sich doppeltkohlensaure Magnesia in weit geringeren Mengen vor und kann ihre (bei Betriebsanalysen unnötig aufhaltende) Bestimmung unbedenklich vernachlässigt werden.

6. Der Wassergehalt ergibt sich durch Abzug der Summe der gefundenen festen Bestandteile von dem Gewichte eines Liters Sole.

Die Resultate werden auf 1 Liter Sole resp. Mutterlauge (die genau ebenso analysiert wird) umgerechnet.

B. Kochsalz (Steinsalz)[1].

Der Schmelzpunkt des Kochsalzes liegt nach Carnelly (Journ Chem. Soc. **35**, 280; 1879) bei 772°, nach V. Meyer und Riddle (Ber. **26**, 2447; 1893) bei 815,4°, nach Ruff und Plato (Ber. **36**, 2357; 1903) bei 820°.

Das Salz des Handels kann als fremde Bestandteile enthalten: Feuchtigkeit, an Calciumsulfat etc. chemisch gebundenes Wasser, Chlormagnesium, Chlorcalcium, die Sulfate von Calcium, Natrium, Magnesium und Kalium, Chlorkalium, Magnesiumcarbonat, organische Substanz (Bitumen, Bergöl etc.), gasförmige Kohlenwasserstoffe („Knistersalz"), Ton[2]).

Seltener kommen (in minimalen Spuren) im Salze vor: Bromkalium, Jodkalium, Chlorlithium, welche Stoffe als verhältnismäßig leicht löslich sich in den Mutterlaugen anreichern. (So fand Krauch in der konzentrierten Mutterlauge der Saline Werl 3,3754 g KBr, 0,0137 g KJ und 8,9833 g LiCl pro Liter.) Borsaure Magnesia ist als Beimengung im Steinsalz zu Staßfurt aufgefunden worden. Zuweilen ist der Gehalt an fremden löslichen Salzen so groß, daß das Steinsalz dadurch zum Gebrauch als Nahrungsmittel untauglich wird.

Ein größerer Gehalt an Chlormagnesium (0,2 Proz. genügt schon) gibt dem Salze einen scharfen Salzgeschmack und macht es hygroskopisch. Ebenso wirkt in letzterer Hinsicht ein bedeutender Gehalt an Chlorcalcium.

---

[1]) Größtenteils nach Böckmann.

[2]) Durch einen derartigen Tongehalt (selten mehr als 0,1 Proz.) nimmt das Salz gewöhnlich eine blaugraue, zuweilen aber auch. je nach der Farbe des Tones. eine gelbe, braune, rötlichbraune oder grünliche Färbung an (Schwarzenberg).

Wir besprechen nun der Reihe nach die analytische Prüfung von gewöhnlichem Salz, von denaturiertem Salz und von reinem Chlornatrium für analytische Zwecke.

I. Gewöhnliches Salz. a) Die Herstellung der Durchschnittsprobe ist S. 14 beschrieben.

b) Qualitativ wird man hin und wieder namentlich auf Kaliumjon, sodann etwa noch auf Alkalibromid und -jodid und in Ausnahmefällen, wenn es sich um Küchensalz handelt, auf Metallsalze (Blei, Kupfer, Zinn), die es aus den Geräten bei der Reinigung aufnehmen kann, prüfen. Diese Metalle weist man auf bekannte Art nach. Ein einfaches Verfahren zum qualitativen Nachweis der anderen genannten Stoffe beruht darauf, daß man eine größere Menge Salz mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge Wassers auszieht, den filtrierten Auszug auf $^1/_3$ eindampft, nochmals filtriert und das Filtrat in zwei Teile teilt. Den einen versetzt man mit Platinchlorid und schüttelt stark (citronengelber Niederschlag bei Anwesenheit von Chlorkalium), den anderen versetzt man Tropfen für Tropfen mit Chlorwasser und schüttelt mit Chloroform, wobei zuerst das Jod, dann das Brom in Freiheit gesetzt wird. (Siehe auch S. 489 die Krauchsche Prüfung auf Jod.)

c) Die quantitative Analyse des Salzes geschieht bei der regelmäßigen Kontrolle des technischen Betriebes gewöhnlich durch ein abgekürztes Verfahren. Man bestimmt Wasser, Gesamtchlor (ausgedrückt als Chlornatrium) und Schwefelsäure, welche man als Calciumsulfat berechnet. Dazu ermittelt man noch das in Wasser Unlösliche. In periodischen Zwischenräumen werden diese abgekürzten technischen Analysen noch ergänzt durch eine Bestimmung von Kalk und Magnesia, von Eisenoxyd und dem in Salzsäure Unlöslichen, wodurch man zugleich den Gehalt an Sand und Ton sowie durch Differenz annähernd den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia findet (siehe unten). Das vorhandene Chlormagnesium sowie das Natriumsulfat resp. Chlorcalcium kann man an Hand der Analysenresultate nach dem weiter unten mitgeteilten einfachen, aber für technische Zwecke vollkommen genügenden Verfahren berechnen.

1. Wasser. *α*) Feuchtigkeit. 5 g des Salzes werden im gut bedeckten Platintigel, um Verknistern zu verhindern, erst ganz allmählich erhitzt, dann einige Minuten in schwachem Glühen erhalten. Hierdurch wird der Gesamtwassergehalt (Feuchtigkeit und die meist sehr geringe Menge chemisch gebundenen Wassers) bestimmt. Diese sehr allgemein eingeführte Methode hat den Nachteil, daß trotz aller Vorsicht ein geringer Verlust von Salz durch das nicht ganz zu vermeidende Verknistern verursacht wird. Durch Anwendung möglichst neuer Platintiegel mit glatten Wänden und gut schließendem Deckel, und durch Stellen des den Tiegel tragenden Stativs auf einen Bogen schwarzen Glanzpapiers läßt sich dieser bis zu 1 Proz. und darüber betragende Verlust zwar sehr einschränken, allein die ganze Methode entbehrt doch der absoluten Sicherheit und der raschen, oder ohne direkte Beaufsichti-

gung möglichen Ausführbarkeit. Bei Betriebsanalysen, wo Dutzende von Wasserbestimmungen, darunter solche von noch nicht vollständig getrocknetem Salze der Abtropfbühnen (mit bis zu 15 Proz. Wasser) zu machen sind, fallen diese Umstände entschieden ins Gewicht, und namentlich bei wasserreicherem Salze (über 7—8 Proz. Wasser) ist die genannte Methode infolge stärkeren Verknisterns weniger genau.

Böckmann empfiehlt deshalb statt dessen folgende Methode, die bei vollkommener Genauigkeit gestattet, eine größere Reihe Wasserbestimmungen gleichzeitig und ohne Beaufsichtigung während des Trocknens durch einen Gehilfen ausführen zu lassen.

Ein kleiner, vollkommen ausgetrockneter Erlenmeyer-Kolben (Höhe ca. 14—15 cm, Inhalt ca. $^1/_4$ l) wird mit einem aufgesetzten, ebenfalls trockenen Trichter abgewogen. Alsdann bringt man etwa 5 g Salz hinein, welches gerade den Boden des Kolbens bei den angegebenen Dimensionen in dünner Schicht bedecken wird, und stellt das genaue Gewicht des Salzes durch abermaliges Wägen des Kolbens mit aufgesetztem Trichter fest. Nun bringt man den Kolben auf ein vorher erwärmtes transportables Sandbad von 40 × 20 cm, gestellt auf einen Vierfuß mit Brennerkranz, dessen Sandtemperatur etwa 140—150° betragen soll, und das bequem Platz für 8 solcher Erlenmeyer-Kolben bietet.

Man nimmt nun die Trichter von den Kolben herunter und stellt sie neben jeden zugehörigen Kolben auf den Tisch. Das Wasser beginnt sich alsbald zu verflüchtigen und vorläufig an der oberen Kolbenwandung festzusetzen. Nach 3—4 Stunden ist alles als Feuchtigkeit vorhandene Wasser aus dem Salze ohne jedes knisternde Geräusch verflüchtigt. Man nimmt nunmehr die Erlenmeyer-Kolben nach dem Wiederaufsetzen der zugehörigen Trichter[1]) der Reihe nach vom Sandbade herunter, läßt sie an freier Luft auf einer dicken Glas- oder Marmorplatte erkalten und wägt sie in dem Maße wieder, als sie vollkommen erkaltet sind.

β) Chemisch gebundenes Wasser. Erhitzt man nun die Erlenmeyer-Kolben nach Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes direkt und vorsichtig (um ein sonst nur zu leicht eintretendes Springen der Kolben zu verhüten) auf einem Drahtnetze (Aluminiumplatte und dgl.), und zwar dieses Mal, um Verluste durch Dekrepitieren zu vermeiden, mit aufgesetztem Trichter, so entweicht unter ebenso lebhaftem Knistern, als ob überhaupt noch gar keine Entfernung des allergrößten Teiles des Wassers stattgefunden hätte, der kleine Rest des Wassers, welches in chemischer Bindung (an Calciumsulfat etc.) im Salze vorhanden ist. Da dieser Betrag sehr häufig unter 0,1 Proz., selten mehr als $^1/_4$—$^1/_3$ Proz. beträgt, so kann man die Ermittelung des „chemisch gebundenen Wassers" bei technischen Analysen auch unbedenklich fortlassen.

[1]) Die aufgestellten Trichter sollen ein Erkaltenlassen des getrockneten Salzes in freier Luft (statt unter dem Exsikkator) gestatten und bei der unter *β*) beschriebenen Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers Salzverlust durch Knistern verhüten.

2. Gesamtchlor (ausgedrückt als Chlornatrium). 10 g der feingepulverten Durchschnittsprobe (S. 14) werden mit lauwarmem Wasser gelöst und in einem 500 ccm-Kolben nach dem Abkühlen auf 15° bis zur Marke verdünnt. 10 ccm (entsprechend 0,2 g Salz) werden mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 10 Tropfen einer 10 proz. Kaliumchromatlösung versetzt und nach S. 149 mit Silberlösung titriert. Da zur schwachen Rötung der Flüssigkeit ein Überschuß von 0,2 ccm Silberlösung erforderlich ist, so zieht man diesen von der beim Titrieren verwendeten Menge ab. Jedes ccm der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung zeigt 0,005846 g NaCl. Wenn man 5,846 g Salz zu 500 ccm auflöst und 25 ccm davon zur Titrierung verwendet, so zeigt die verbrauchte Zahl ccm der $^1/_{10}$ N.-Silberlösung × 2 direkt die Prozente NaCl an.

3. Sulfate. Weitere 10 g werden in lauwarmem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst. Bei stark tonhaltigem Salze muß man die Digestion mit verdünnter Salzsäure längere Zeit fortsetzen, um sicher allen Gips zu lösen. Die Flüssigkeit wird in einem $^1/_2$ l-Kolben nach dem Abkühlen zur Marke verdünnt und alsdann durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 250 ccm des Filtrates werden zum Kochen gebracht und mit heißer Chlorbaryumlösung in geringem Überschusse gefällt. Der schwefelsaure Baryt wird erst durch Dekantieren mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser und dann auf dem Filter ebenso ausgewaschen (S. 325).

4. Unlösliches in Wasser und Säure, Kalk und Magnesia. 50 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe werden in lauem Wasser gelöst. Man filtriert durch ein Filter, das mit einem gleich schweren zweiten tariert ist (S. 32). Das Unlösliche spült man ohne Verlust in eine kleine gläserne Reibschale und zerreibt es mit genügend Wasser, um allen Gips in Lösung zu bekommen. Man dekantiert das Wasser in der Reibschale ab und wiederholt das Verreiben noch einige Male. Schließlich bringt man den Rückstand aufs Filter und trocknet bei 100°, wodurch sich das in Wasser Unlösliche (Ton, Sand, Eisenoxyd, kohlensaurer Kalk etc.) ergibt. Man löst dies nun auf dem Filter in warmer, verdünnter Salzsäure, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure (1:4) und bestimmt nach Reduktion durch Zink durch Titrieren mit Permanganatlösung das Eisenoxyd (S. 464). Die direkte Titration der salzsauren, nach der Reduktion mit Mangansulfat (20 ccm einer 20 proz. Lösung) versetzten Lösung gibt wegen Unsicherheit der Endreaktion weniger gute Resultate. Der in Salzsäure unlösliche, mit Wasser nachgewaschene Filterrückstand wird bei 100° abermals getrocknet, wodurch sich der Gehalt an Sand und Ton ergibt. Addiert man zu diesen beiden Bestandteilen das Eisenoxyd und zieht die Summe von dem in Wasser Unlöslichen ab, so wird man die Differenz in der Regel als kohlensauren Kalk (und kohlensaure Magnesia) verrechnen können.

Im Filtrate von dem in Wasser Unlöslichen wird nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak Kalk und Magnesia auf bekannte Weise bestimmt (S. 491ff.).

Berechnung. Alle Magnesia wird als Chlormagnesium berechnet und die äquivalente Menge Chlornatrium vom „Gesamt-Chlornatrium" abgezogen, wodurch sich der wirkliche Gehalt an Chlornatrium ergibt. Wurde mehr Schwefelsäure gefunden, als dem gefundenen Gehalt an löslichem Kalk entspricht, so wird ihr Überschuß als Natriumsulfat in Rechnung gesetzt. Im umgekehrten Falle ist der Rest von Kalk an Chlor zu binden und die dem Chlorcalcium äquivalente Menge Chlornatrium von dem gefundenen Chlornatriumgehalte des Salzes gleichfalls abzuziehen.

J. und S. Wiernik (Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 43; 1893) heben hervor, daß man in Kochsalz und Salzsolen das Magnesiumchlorid direkt bestimmen solle, da nach der üblichen Berechnungsweise ganz irrige Resultate erfolgen können. Sie extrahieren das getrocknete Salz mit absolutem Alkohol, der nur das Chlormagnesium löst, und bestimmen in dem vom Alkohol befreiten Auszuge entweder die Magnesia als Pyrophosphat oder das Chlor durch Titrieren, was übereinstimmend $MgCl_2$ ergeben soll. In der ursprünglichen Lösung bestimmen sie, wie gewöhnlich, die gesamte Magnesia, Kalk, Chlor und Schwefelsäure. Die Schwefelsäure verrechnet man zuerst auf Kalk, sodann auf den Überschuß an Magnesia über die bei der direkten Bestimmung des $MgCl_2$ gefundene Menge; ein etwaiger Rest von Schwefelsäure wird als Natriumsulfat verrechnet. Die dem gefundenen $MgCl_2$ entsprechende Menge Chlor zieht man vom Gesamtchlor ab und berechnet das übrige Chlor als NaCl.

II. Denaturiertes Salz[1]). Eine qualitative Prüfung auf Denaturierungsmittel wird selten notwendig sein. Es wird sich bei der ohnehin nicht häufigen Analyse von denaturiertem Salz fast immer um die Frage handeln, ob der gesetzlichen Vorschrift hinsichtlich des Prozentsatzes des Denaturierungsmittels genügt oder vielmehr eine Abweichung nach der negativen oder positiven Seite zu konstatieren ist. Man wird also fast immer auch wissen, um welche Denaturierungsmittel es sich handelt. Zudem verraten sich die häufiger angewendeten Denaturierungsmittel leicht durch rein äußere Prüfung des Salzes. So ist die gewöhnlich angewendete Denaturierung des Viehsalzes mit Eisenoxyd und Wermutpulver sowohl durch die rote Färbung des Salzes als durch den charakteristischen, aromatischen Geruch des Wermutpulvers ohne weiteres erkennbar. Ruß und Kienruß verraten sich durch die graue, Eisenvitriol durch die grünliche Färbung des Salzes, Kienöl, Petroleum und andere Mittel durch den eigentümlichen Geruch oder durch ölige, kleine Tropfen, die sich zeigen, wenn man das in der Probeflasche aufbewahrte Salz einige Zeit stehen läßt.

Die quantitative Prüfung auf richtigen Prozentzusatz der betr. Denaturierungsmittel erfolgt nach bekannten analytischen Prinzipien. Hier sollen deshalb nur einige allgemeine Fingerzeige für eine derartige

[1]) Auszugsweise nach Böckmann.

Prüfung gegeben werden. Man löst 50 g des zu prüfenden Salzes in Wasser auf, filtriert und bestimmt (nach S. 487f.) das in Wasser Unlösliche. Letzteres kann außer den (ebenda besprochenen) gewöhnlichen Verunreinigungen des Salzes von anorganischen Denaturierungssubstanzen enthalten: Eisenoxyd (Mennige, Braunstein, Smalte), von organischen: Holzkohle, Ruß, Braunkohlen-, Steinkohlen-, Torfpulver und Wermutpulver. Durch Veraschen des in Wasser Unlöslichen ergibt sich die Menge der organischen Denaturierungsstoffe. In dem veraschten Rückstand bestimmt man das Eisenoxyd wie S. 487.

Die wäßrige Lösung kann enthalten: Schwefelsäure, Salzsäure (Prüfung mit Lackmuspapier!), Metallsalze (Eisenvitriol, Alaun, seltener Kupfervitriol, Zinnchlorür, Ammoniumzinnchlorid); in der wäßrigen Lösung in Form öliger Tropfen verteilt resp. als ölige Schicht auf der wäßrigen Flüssigkeit können vorhanden sein die verschiedenen organischen Kohlenwasserstoffe und Öle. Den Prozentzusatz von Petroleum etc. ermittelt man durch Ausschütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel und Verdampfen desselben.

III. Reines Chlornatrium für analytische Zwecke. Die Handelssorten desselben sind nach Krauch: Natr. chlorat. chem. pur., Natr. chlorat. puriss., Natr. chlorat. puriss. exsicc., Natr. chlorat. puriss. fus. Das Natr. chlorat. chem. pur. ist absolut rein, die verschiedenen Sorten Natr. chlorat. „puriss." genügen häufig (aber nicht immer, was bei Titerstellung von Silberlösungen wohl zu beachten ist!) für analytische Zwecke. Diese Präparate enthalten nach Krauch gewöhnlich geringe Spuren von schwefelsauren Salzen, Kalk oder Magnesia. Kubel (Arch. Pharm. **226**, 440; 1888) fand Natr. chlorat. pur. des Handels magnesiumchlorid- und ammoniumchloridhaltig.

Im nachfolgenden teilen wir die Krauchschen und Merckschen Prüfungsvorschriften für Natr. chlorat. chem. pur. mit.

Klar löslich und frei von Schwefelsäure: 3 g sollen mit 20 ccm Wasser eine klare und neutrale Lösung geben; wenn diese auf 80 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbaryum versetzt wird, so soll sich nach mehrstündigem Stehen keine Schwefelsäurereaktion zeigen.

Prüfung auf alkalische Erden und schwere Metalle: 3 g werden in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird zum Kochen erhitzt und oxalsaures Ammon, Natriumcarbonat und Schwefelammon zugegeben, wodurch keine Trübung entstehen soll.

Jod: 20 ccm der wäßrigen Lösung des Salzes (1 : 20) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und hierauf mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht färben.

Kalium: Die konzentrierte Lösung des Salzes darf nach Zusatz von Platinchlorid auch bei längerem Stehen keine Fällung zeigen.

Magnesia (nach Merck): Die Lösung von 3 g Natriumchlorid in 10 ccm Wasser darf nach Zusatz von 5 ccm Ammoniaklösung

(0,96 sp. Gew.) und Ammonphosphatlösung nach dreistündigem Stehen keine Ausscheidung zeigen.

Eisen (nach Merck): Die Lösung von 3 g Natriumchlorid in 20 ccm Wasser soll nach Zusatz von 1 ccm Salzsäure durch Kaliumrhodanidlösung nicht gerötet werden.

Ammonsalze (nach Merck): Die Lösung von 3 g Natriumchlorid in 20 ccm Wasser darf durch Nesslers Reagens (S. 556) nicht verändert werden.

C. Schwefelsäure.

Prüfung derselben siehe S. 439ff. Man wendet zur Sulfatdarstellung ungereinigte Kammersäure oder eine Säure an, die im Glover-Turm oder in den auf den Pyritöfen befindlichen Pfannen konzentriert worden ist. Wenn das Sulfat zur Glasfabrikation bestimmt ist, so ist ein Eisengehalt der Schwefelsäure schädlich; Bestimmung desselben S. 464ff.

D. Sulfat.

Das aus den Sulfatöfen kommende Sulfat wird in einer mit Steinplatten belegten Halle zur Abkühlung in langen Reihen ausgebreitet. Man nimmt nun hiervon je einmal des Abends und Morgens mittels einer Schaufel Proben aus verschiedenen Stellen der verschiedenen Reihen jedes Ofens und schöpft diese in die zugehörige Probekiste. Von der genommenen Probe wird ein entsprechender Teil in einer kaffeemühlähnlichen Zerkleinerungsmaschine gemahlen.

Die Begutachtung des Sulfats nach seinem äußeren Ansehen ist weiter unten bei der Sodafabrikation nach Leblanc beschrieben.

Für die Betriebskontrolle genügen die Bestimmungen 1 und 2; die übrigen dienen für Verkaufssulfat (s. a. Woy, Chem. Zentralbl. **1908**, I, 987 und II, 726, betreffend Handelsanalyse von Natriumsulfat).

1. Freie Säure. Man löst 20 g Sulfat zu 250 ccm, pipettiert 50 ccm heraus, setzt Lackmustinktur oder besser Methylorange zu und titriert mit Normalnatron bis zur Neutralisation. Jedes Kubikzentimeter der Lauge entspricht 1 Proz. SO_3. Man berechnet die ganze Acidität auf SO_3, also auch HCl sowie $NaHSO_4$ und sauer reagierende Eisen- und Tonerdesalze. Wenn man bei größeren Mengen von Eisen- und Tonerdesalzen deren Einfluß auf diese Bestimmung vermeiden will, so braucht man gar keinen besonderen Indikator, sondern setzt Normalnatron zu, bis die ersten Flocken eines bleibenden Niederschlages erscheinen, welche nunmehr die Sättigung der freien Säure und des Bisulfats anzeigen.

2. Chlornatrium. Von der für Nr. 1 angefertigten Lösung pipettiert man nochmals 50 ccm heraus, setzt die in 1 verbrauchte Menge Normalnatronlauge zu, um genau zu neutralisieren, sodann ein wenig Kaliumchromatlösung und titriert mit Zehntelnormal-Silberlösung (S. 149). Jedes Kubikzentimeter dieser Lösung (nach Abzug von 0,2 ccm im

ganzen) entspricht 0,146 Proz. NaCl. Oder man bedient sich hierbei einer Lösung, welche im Liter 2,9061 g $AgNO_3$ enthält und pro Kubikzentimeter 0,001 g NaCl anzeigt; von dieser entspricht im vorliegenden Falle jedes Kubikzentimeter 0,025 Proz. NaCl.

3. Eisen. Man löst 10 g Sulfat im Wasser, reduziert die Eisensalze durch etwas Schwefelsäure und Zink zu Oxydul und titriert mit Permanganat nach S. 464, oder bei sehr kleinen Mengen kolorimetrisch nach S. 465f.

Nach Ost (Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 9; 1896) enthält in Bleipfannen dargestelltes Sulfat 0,009—0,029 Proz., in Eisenschalen dargestelltes 0,062 bis 0,130 Proz. Fe.

4. In Wasser Unlösliches, wenn vorhanden, wird wie gewöhnlich bestimmt.

5. Kalk. Man löst 10 g in Wasser, wenn nötig unter Zusatz von etwas Salzsäure, setzt Chlorammonium und Ammoniak in schwachem Übersehusse zu, erhitzt zum Sieden und fällt mit einer siedenden Lösung von Ammoniumoxalat in ziemlichem Überschuß. Nach 12 stündigem Stehen dekantiert man mehrmals mit kochendem Wasser und wäscht auf dem Filter heiß aus, unter Zusatz von ein wenig Ammoniumoxalat zum Waschwasser. Das Filter mit Niederschlag wird dann getrocknet und im Platintiegel verbrannt (es darf hierfür noch etwas feucht sein); das Glühen wird dann mit einem Müncke-, Teclu-Brenner oder elektrischen Öfchen (S. 38) 20 Minuten kräftig fortgesetzt. Bei großen Mengen (die hier nicht in Frage kommen), müßte man vor dem Gebläse oder elektrisch bis zur Gewichtskonstanz glühen. Der Glührückstand wird als CaO berechnet; jedoch muß das vorhandene Fe_2O_3 davon abgezogen werden. Der Exsikkator sollte gegen Eindringen von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd geschützt sein (S. 33).

Wären größere Mengen von Magnesia zugegen, was aber im vorliegenden Falle nie eintreffen wird, so müßte man den ausgewaschenen Niederschlag von Calciumoxalat in ein Becherglas spritzen, mit Salzsäure erhitzen und 2—3 ccm Ammoniumoxalat zusetzen, dann Ammonniak bis zum schwachem Vorwalten, wieder 12 Stunden absitzenlassen und das neu gefällte Calciumoxalat wie oben behandeln. Beide Filtrate werden dann zur Magnesiabestimmung vereinigt.

Statt das Calciumoxalat behufs der Wägung in Calciumoxyd überzuführen, wird häufig empfohlen, es in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen und mit Kaliumpermanganat zu titrieren, wobei die Oxalsäure ein Maß für den Kalk abgibt. Man darf dann natürlich dem Waschwasser kein Ammoniumoxalat zusetzen und erleidet dadurch beim Auswaschen des Calciumoxalats einen keineswegs zu vernachlässigenden Verlust. Wallad (Chem.-Ztg. **27**, 922; 1903) begegnet dieser Schwierigkeit dadurch, daß er die zur Titrierung dienende Permanganatlösung nicht auf Natriumoxalat, Eisen, Oxalsäure und dgl. einstellt, sondern auf Calciumoxalat selbst, das aus reinem CaO (erhalten durch Glühen von $CaCO_3$) hergestellt und in genau gleicher Weise wie der bei der Ana-

lyse erhaltene Niederschlag behandelt worden ist, so daß in beiden Fällen die gleichen Fehler entstehen.

(Ein solches Verfahren, das ja zuweilen, namentlich bei technischen Analysen nicht zu umgehen ist, hat doch immer seine Bedenken und kann jedenfalls nur dann empfohlen werden, wenn viele Analysen nebeneinander vorzunehmen sind; anderenfalls wird gegenüber der Umwandlung des Oxalats in CaO nicht einmal eine Zeitersparnis eintreten.)

6. Magnesia wird aus dem Filtrat von 5 durch Ammoniumphosphat gefällt. Für genaue Arbeiten sollte man in neutraler Lösung bei möglichster Abwesenheit von Ammonsalzen ausfällen und erst nachher Ammoniak zusetzen; man müßte also das Filtrat von 5 eindampfen, durch gelindes Glühen die Ammonsalze verjagen, mit wenig Salzsäure ausziehen, von etwa ausgeschiedenen Kohlenstoff abfiltrieren, mit NH_3 genau neutralisieren, siedend heiß tropfenweise mit Natriumphosphatlösung versetzen, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, erkalten lassen. $^1/_3$ des Volums an Ammoniak zufügen, nach 2—3 Stunden (bei wenig Magnesia nach 12 Stunden) abfiltrieren, mit $2^1/_2$ proz. Ammoniak auswaschen, trocknen, den Niederschlag möglichst vom Filter entfernen, das letztere in der Platinspirale verbrennen und die Asche mit dem Niederschlag erst schwach, schließlich stark glühen. Die Magnesia ist dann als Pyrophosphat vorhanden, wovon 1 Tl. $Mg_2P_2O_7$ = 0,3623 MgO.

Im vorliegenden Falle wird man meist ohne diese Umständlichkeiten das Filtrat von 5 ohne Entfernung des Ammonoxalats mit Natriumphosphat ausfällen können; dann sollte man aber den Niederschlag vor dem Filtrieren 24 Stunden stehen lassen.

Etwas abweichend von diesen im wesentlichen nach Treadwell gegebenen Vorschriften für die Trennung von Kalk und Magnesia sind die Ergebnisse einer Arbeit von Th. W. Richards, die er wie folgt zusammenfaßt (Zeitschr. f. anorgan. Chem. **28**, 88; 1901): Das Magnesium soll in der Lösung nicht in größerer Konzentration als $^1/_{50}$ normal vorhanden sein. Zu der Lösung setzt man die zehnfach äquivalente Menge Ammonchlorid, dann eine hinreichende Menge Oxalsäure, um alles Calcium zu binden. Zweckmäßig drückt man vorher die Dissoziation der Oxalsäure durch Zusatz des 3—4 fachen Äquivalentes an Salzsäure herab. Zu der kochenden, durch einen Tropfen Methylorange gefärbten Lösung setzt man unter andauerndem Rühren, mit gelegentlichen Pausen, langsam sehr verdünntes Ammoniak, was $^1/_2$ Stunde beanspruchen soll. Nach dem Neutralisieren wird ein großer Überschuß von Ammonoxalat zugegeben und 4 Stunden stehen gelassen. Das gefällte Calciumoxalat wird sorgfältig mit ammoniumoxalathaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält das gesamte Magnesium bis auf 0,1—0,2 Proz., und im Niederschlage ist das gesamte Calcium mit etwa dem gleichen Fehlbetrage enthalten.

Über das Schadhaftwerden von Platintiegeln beim Glühen von Ammon-Magnesiumphosphat ist schon S. 34 berichtet worden. Dies tritt sowohl bei absolut reinem Platin wie bei Platin-Iridium, aber in

sehr unregelmäßiger Weise ein. Die Einwirkung des Ammoniaks ist stärker, wenn freies Ammoniumphosphat im Niederschlage vorkommt. Namentlich leicht kann eine schädliche Einwirkung des Ammoniaks bei Neubauer-Tiegeln (S. 30) eintreten, wenn man die alten Niederschläge in denselben läßt. Am schlimmsten ist sie, wenn man bei bedecktem Tiegel schnell erhitzt. Bis jetzt sind die Bedingungen noch nicht völlig klargestellt, unter denen die Tiegel am meisten geschont werden.

Eine schnelle und für viele Zwecke genügende Bestimmungsmethode für Kalk und Magnesia ist die, daß man nach Ausfällung von Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde das Filtrat unter Zusatz von Soda eindampft, durch Glühen die Ammonsalze vertreibt, mit Sodalösung aufnimmt, mit heißem Wasser auszieht und die jetzt allein in der Schale zurückbleibenden Carbonate von Kalk und Magnesia als solche (bei 200° getrocknet) oder nach dem Glühen als $CaO + MgO$ wägt. Man kann eigentlich schon aus dem Gewichtsunterschiede zwischen $CaCO_3 + MgCO_3$ und $CaO + MgO$ nach den Regeln der indirekten Analyse CaO und MgO bestimmen, wird aber besser beide zusammen in Sulfate umwandeln. Christomanos (Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 606; 1903) hat auf diesem Wege viele griechische Magnesite untersucht. Selbstverständlich kann diese bequeme und schnelle Methode, wie alle diejenigen der indirekten Analyse leicht zu ziemlich großen Fehlern führen.

7. Tonerde. Die Lösung des Sulfats wird mit ziemlich viel Chlorammonium oder Ammoniumnitrat versetzt, in einer Porzellan- oder Platinschale beinahe zum Sieden erhitzt, dann erst Ammoniak in nicht zu großem Überschusse zugesetzt (Wegkochen desselben ist nicht nur unnötig, sondern eher schädlich), der Niederschlag dreimal unter Zusatz von 1 Tropfen Ammoniak mit heißem Wasser dekantiert, auf das Filter gebracht (wobei man dem Gefäße anhaftende kleine Mengen mit ein wenig Filtrierpapier abwischt), unter Aufwirbeln (S. 324) vollständig mit heißem Wasser ausgewaschen und trocken gesogen. Man kann dann das Filter mit Niederschlag feucht im Platintiegel verbrennen und muß schließlich sehr stark, am besten vor dem Gebläse, glühen. Von dem gefundenen Gewichte wird dasjenige des mitgefällten Eisenoxyds (Nr. 3) abgezogen.

Das Ammoniak muß vorher (zur Vermeidung des Mitfällens von Kalk) auf völlige Abwesenheit von Carbonat geprüft werden (durch Chlorbaryum) und muß nötigenfalls durch Destillation über Kalk davon befreit werden.

8. Schwefelsaures Natron. Man löst 1 g Sulfat auf, fällt den Kalk (zusammen mit Eisen) wie in 5, filtriert ab, dampft das Filtrat mit Zusatz weniger Tropfen reiner Schwefelsäure zur Trockne ein, glüht erst für sich, dann noch einmal nach Zusatz eines Stückchens von kohlensaurem Ammoniak und wägt. Von dem gefundenen Gewichte zieht man ab 1. das nach Nr. 2 gefundene Chlornatrium, berechnet auf schwefelsaures Natron (1,000 NaCl = 1,215 Na_2SO_4, oder jedes in Nr. 2 verbrauchte Kubikzentimeter $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung = 0,00177 g Na_2SO_4); 2. die nach Nr. 6 gefundene Magnesia, berechnet auf $MgSO_4$

(1,000 MgO = 2,9859 $MgSO_4$). Der Rest entspricht dem in 1 g Sulfat wirklich vorhandenen Na_2SO_4.

Isbert und Venator (Zeitschr. f. angew. Chem. **2**, 66; 1889) verfahren wie folgt: Etwa 2 g der Probe werden in möglichst wenig heißem Wasser gelöst; mit etwas Ammoniak und hierauf kohlensaurem Ammoniak werden Eisenoxyd und Tonerde, Calcium- und Magnesiumcarbonat ausgefüllt, der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, nochmals gefällt, in eine Platinschale abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das neben dem Sulfat die freie Säure und das Kochsalz enthaltende, ca. 100 ccm betragende Filtrat wird unter Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammoniak oder Schwefelsäure (zur sicheren Überführung des Chlornatriums in Natriumsulfat) auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand bis zum vollständigen Verjagen der Ammonsalze schwach geglüht und dann gewogen. Von der hierbei gefundenen Gesamtmenge Na_2SO_4 muß man das dem Natriumchlorid entsprechende Sulfat abziehen.

Über die maßanalytische Bestimmung von gebundener Schwefelsäure vgl. man S. 330.

Die Methode von de Koninck ist in Lunges Sodaindustrie, 3. Aufl. II, 78 beschrieben, ebenso diejenige von Grossmann (vgl. auch oben S. 333). Da bei dieser (nach dem Urheber selbst) ein konstanter, unerklärter Fehler von 1,3 Proz. auftritt, so dürfte sie kaum für Handelszwecke zu empfehlen sein.

Eine Bestimmung des Gesamtnatrons soll man nach Fenton (Journ. Chem. Soc. **73**, 167; 1898) in folgender Weise ausführen können. Man setzt zu einer konzentrierten neutralen Lösung des Natronsalzes einen Überschuß von dihydroxyweinsaurem Kalium und erhält die Mischung $^1/_2$ Stunde auf 0^0. Das gefällte dihydroxyweinsaure Natrium wird abfiltriert, mit eiskaltem Wasser ausgewaschen, in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Permanganatlösung titriert, wodurch die Dihydroxyweinsäure leicht oxydiert wird. Die Gegenwart von Magnesiumsalz schadet nicht, wohl aber diejenige von Ammoniumsalz.

E. Salzsäure.

Die tägliche Betriebskontrolle hat sich auf die Prüfung der Stärke der aus den Türmen bezw. Stein- oder Tonvorlagen abfließenden Säure und auf die Prüfung der vollständigen Kondensation zu erstrecken. Man nimmt in den meisten Fabriken nur einige Male des Tages Proben der kondensierten Säure, welche man mit dem Aräometer prüft. Besser ist es jedoch, die aus den Apparaten abfließende Säure durch einen Glaszylinder fließen zu lassen, in dem ein Aräometer befindlich ist, so daß man mit einem Blicke sich von der Stärke der Säure überzeugen kann, ohne den Zeitaufenthalt und die Unannehmlichkeit des Probeziehens zu haben.

Von größter Wichtigkeit ist die tägliche Kontrolle des Entweichens von unkondensiertem Säuregas in die Luft. Bei ziemlich feuchter Luft kann man schon an dem Aussehen der aus dem Apparat entweichenden Dämpfe bei geübtem Auge einen Schluß auf das Entweichen von Gas ziehen. Zwar sieht man aus den offenen Röhren der Pfannentürme, welche direkt mit der Atmosphäre in Verbindung stehen, auch bei vollkommenster Kondensation fortwährend weiße Wölkchen entweichen; diese bestehen dann aber nur aus Wasserdampf und unterscheiden sich von salzsäurehaltigem Gas dadurch, daß sie sich sofort in der äußeren Luft auflösen und zerstreuen. Die salzsäurehaltigen Gase dagegen bilden dicke, weiße Nebel, welche sich bei feuchterem Wetter als schwerer Schleier auf weite Entfernung hinziehen und lange in dieser Form zusammenhalten. Häufig treten diese Nebel erst auf, wenn das Gas mit der äußeren Luft in Berührung kommt.

In England ist es gesetzlich vorgeschrieben, daß 95 Proz. aller HCl kondensiert werden müssen, und daß die in die äußere Luft entweichenden Gase nicht über $^1/_5$ Grain HCl pro Kubikfuß (= 0,457 g pro cbm) enthalten dürfen; die Gesamtacidität aller Gase darf das Äquivalent von 4 Grains SO_3 pro Kubikfuß (= 9,15 g pro cbm) nicht übersteigen. Das Gas soll auf 60° F. (= 15,5° C.) und 30 Zoll (= fast genau 760 mm) Quecksilberdruck reduziert sein.

Untersuchung der Austrittsgase. Zur Prüfung des Kamingases auf HCl verwendet man in England einen Fletcherschen Kautschuk-Blasebalg-Aspirator, welcher $^1/_{10}$ Kubikfuß fassen soll, jedoch jedenfalls geeicht werden muß, indem man das aus ihm ausgepreßte Gas in ein mit Wasser gefülltes und unter Wasser umgestürztes Glasgefäß treten läßt und dann mißt, wieviel das Volum beträgt. Man entnimmt dann eine größere Anzahl von Balgfüllungen, indem man das Gas aus einem ziemlich weit in den Kamin hineinreichenden, 12 mm weiten Glas-, Porzellan-, Quarz- oder Platinrohre ansaugt, welches, sowie auch der Blasebalg, vorher mit destilliertem Wasser ausgespült wird. Man bringt 200—300 ccm destilliertes Wasser in den Kautschuk-Blasebalg, saugt die entsprechende Zahl von Füllungen hindurch, läßt zuletzt etwas Wasser zum Ausspülen des Glasrohres in dieses treten, bringt den Inhalt des Blasebalges in eine Porzellanschale, filtriert nötigenfalls vom Ruß ab, oxydiert etwa vorhandenes SO_2 durch Kaliumpermanganat, entfernt den Überschuß des letzteren durch eine Spur Ferrosulfat, neutralisiert mit reinem Natriumcarbonat, setzt ein wenig Kaliumchromat zu und titriert mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ Normal-Silbernitrat (S. 149, 487, 490). Jedes ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitrat = 0,003647 g HCl.

Nach dem 35. Bericht der englischen Alkali-Inspektoren (für 1898) S. 11ff. wird seit einigen Jahren in dem Kautschuk-Aspirator eine Mischung von Wasser mit chlorfreiem Wasserstoffsuperoxyd verwendet, um die SO_2 sofort zu oxydieren; dann wird zuerst die Gesamtsäure mit Natriumcarbonatlösung titriert und darauf das Chlorid wie oben mit Silberlösung und Kaliumchromat bestimmt. Da sich hierbei gewisse

Übelstände durch Mißfärbungen zeigten, infolge unvollständiger Oxydation von organischen Substanzen durch das Wasserstoffsuperoxyd, ferner durch seine reduzierende Einwirkung auf das Chromat und die Schwierigkeit, es chlorfrei zu erhalten, so wird jetzt wie folgt verfahren. Man titriert die Gesamtsäure wie bisher mit Natriumcarbonatlösung und Methylorange (bei durch Ruß sehr dunklen Lösungen nach Zusatz einiger Tropfen von Kaliumpermanganat); dann setzt man 0,5 g Calcium- oder Magnesiumcarbonat, darauf 5 bis 10 Tropfen einer 5 proz. Ferrosulfatlösung hinzu, rührt eine Minute um, dekantiert oder filtriert und titriert dann mit Silbernitrat und Kaliumchromat wie gewöhnlich. Das entstehende Ferrocarbonat reißt suspendierte organische Stoffe nieder, und in der so neutralisierten Lösung wirkt das H_2O_2 nicht reduzierend auf Chromate. In Kupferwerken wird hierbei auch alles Arsen und Kupfer mit ausgefällt.

Übrigens muß man bei Verwendung des Kaliumpermanganats zur Oxydation von organischer Substanz vorsichtig sein, da das entstehende Mangansulfat das Chromat reduzieren kann und dann grüne Färbungen entstehen. Dies tritt nicht ein, wenn man, wie oben, absolut neutrale Lösungen herstellt.

Wenn irgend welche Schwierigkeiten der von den Inspektoren erwähnten Art eintreten, wird man am besten mit Salpetersäure oxydieren und das Chlorid nach Volhard (S. 150) titrieren.

Selbstverständlich kann man auch eine kontinuierliche Absaugung vermittels eines großen Aspirators einrichten, wie bei den Schwefelsäure-Austrittsgasen beschrieben (S. 412). Sehr viel kommt auf die Wahl eines richtigen Gefäßes zur Absorption der Dämpfe an, worüber man S. 368ff. vergleiche. Hier wird namentlich die von den englischen Alkaliinspektoren konstruierte Absorptionsflasche (Fig. 133) am Platze sein.

Prüfung der Gase bei Hargreaves-Verfahren.

Bei diesem Verfahren (Lunge, Sodaindustrie, 3. Aufl., II, 180) werden bekanntlich Schwefelkies (oder Blende-) Röstgase durch heißes Kochsalz geleitet, das in eisernen Zylindern aufgehäuft ist, wodurch das NaCl in Na_2SO_4 übergeht. Der Fortschritt des Verfahrens wird verfolgt, indem man an den Übergangsstellen zwischen den einzelnen Zylindern Gasproben absaugt und diese in folgender Weise untersucht:

a) Gesamtaciditä t, am besten nach dem Verfahren von Lunge (S. 368).

b) Gehalt an Schwefeldioxyd, nach Reich (S. 364).

c) Gehalt an HCl, zu bestimmen in der für a) genommenen Probe durch Titrieren mit Silbernitrat nach Mohr (S. 149) oder Volhard (S. 150).

Die Probe a zeigt durch Abzug von b und c, wieviel SO_3 in den Gasen vorhanden war.

Für laufenden Betrieb kann man auch entweder a oder b fortlassen und sich mit einer dieser Proben neben c begnügen.

Eigenschaften der Salzsäure.

Die Stärke der Säure wird meist nur mit dem Aräometer ermittelt. Der Gebrauch des Twaddellschen Aräometers hat bei Prüfung von Salzsäure den praktischen Vorteil, daß die Grade Twaddell bei den Säuren gewöhnlicher Konzentration ziemlich mit dem Prozentgehalt an HCl zusammenfallen. Die unten folgende Tabelle von Lunge und Marchlewski (Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 135; 1891) gibt für die gefundenen spezifischen Gewichte (reiner Salzsäure!) die entsprechenden Grade Baumé und Twaddell (2 Grade Twaddell = 1 Densimetergrad von Fleischer), die Prozente an HCl, an 18, 19, 20, 21 und 22 gräd. Säure, sowie die im Liter Säure enthaltenen Gewichte HCl und der eben genannten Säuren (von 18—22° B.) an.

Mittels folgender kleinen Tabelle kann man bei Beobachtungen zwischen 13 und 17° (jedenfalls auch noch etwas über und unter diesen Grenzen) die gefundenen Volumgewichte auf 15° zurückführen, indem die in dieser Tabelle angeführten Größen bei Beobachtungen unterhalb 15° für je 1° abgezogen, bei Beobachtungen oberhalb 15° zugezählt werden.

Spez. Gew.	1,000—1,040:	± 0,0002
- -	1,041—1,085:	0,0003
- -	1,086—1,120:	0,0004
-	1,121—1,155:	0,0005
- -	1,156—1,200:	0,0006

M. Liebig (Post, Chem. techn. Anal. 2. Aufl. I, 768) bringt für jeden Grad über oder unter 15° bei Ermittelung der Stärke der Salzsäure mittels Baumé-Spindeln folgende Korrektion an:

für Salzsäure von	0— 4° Bé.	± 0,07° Bé.
- - -	4—18° -	0,06° -
- - -	18—20° -	0,05° -

Kremers (Pogg. Ann. **108**, 115; 1859) hat eine Tabelle über Veränderung des Volumgewichtes der Salzsäure durch Temperaturänderungen von 0°—100° (Normaltemperatur 19,5°) mitgeteilt. Die neueste Tabelle ist von P. Fuchs (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 753; 1898).

Nachweis der einzelnen Verunreinigungen

(wobei die Krauchschen und Merckschen Prüfungen, welche sich ausschließlich auf Acid. hydrochloric. purum conc. beziehen, mit einem * kenntlich gemacht sind.)

a) Rückstand*. 10 g hinterlassen beim Verdunsten einen höchst minimalen und kaum wägbaren Rückstand.

Nach Krauch bietet die Herstellung einer absolut chemisch reinen Salzsäure große Schwierigkeiten; er fand beim Verdunsten von

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Konzentration

nach Lunge und Marchlewski.

Volum-Gew. bei $\frac{15°}{4°}$ (luftl. Raum.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proz. HCl	Proz. 18 grād. Säure	Proz. 19 grād. Säure	Proz. 20 grād. Säure	Proz. 21 grād. Säure	Proz. 22 grād. Säure	HCl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1.000	0.0	0.0	0.16	0.57	0.53	0.49	0.47	0.45	0.0016	0.0057	0.0053	0.0049	0.0047	0.0045
1.005	0.7	1	1.15	4.08	3.84	3.58	3.42	3.25	0.012	0.041	0.039	0.036	0.034	0.033
1.010	1.4	2	2.14	7.60	7.14	6.66	6.36	6.04	0.022	0.077	0.072	0.076	0.064	0.061
1.015	2.1	3	3.12	11.08	10.41	9.71	9.27	8.81	0.032	0.113	0.106	0.099	0.094	0.089
1.020	2.7	4	4.13	14.67	13.79	12.86	12.27	11.67	0.042	0.150	0.141	0.131	0.125	0.119
1.025	3.4	5	5.15	18.30	17.19	16.04	15.30	14.55	0.053	0.188	0.176	0.164	0.157	0.149
1.030	4.1	6	6.15	21.85	20.53	19.16	18.27	17.38	0.064	0.225	0.212	0.197	0.188	0.179
1.035	4.7	7	7.15	25.40	23.87	22.27	21.25	20.20	0.074	0.263	0.247	0.231	0.220	0.209
1.040	5.4	8	8.16	28.99	27.24	25.42	24.25	23.06	0.085	0.302	0.283	0.264	0.252	0.240
1.045	6.0	9	9.16	32.55	30.58	28.53	27.22	25.88	0.096	0.340	0.320	0.298	0.284	0.270
1.050	6.7	10	10.17	36.14	33.95	31.68	30.22	28.74	0.107	0.380	0.357	0.333	0.317	0.302
1.055	7.4	11	11.18	39.73	37.33	34.82	33.22	31.59	0.118	0.419	0.394	0.367	0.351	0.333
1.060	8.0	12	12.19	43.32	40.70	37.97	36.23	34.44	0.129	0.459	0.431	0.403	0.384	0.365
1.065	8.7	13	13.19	46.87	44.04	41.09	39.20	37.27	0.141	0.499	0.469	0.438	0.418	0.397
1.070	9.4	14	14.17	50.35	47.31	44.14	42.11	40.04	0.152	0.539	0.506	0.472	0.451	0.428
1.075	10.0	15	15.16	53.87	50.62	47.22	45.05	42.84	0.163	0.579	0.544	0.508	0.484	0.460
1.080	10.6	16	16.15	57.39	53.92	50.31	47.99	45.63	0.174	0.620	0.582	0.543	0.518	0.493
1.085	11.2	17	17.13	60.87	57.19	53.36	50.90	48.40	0.186	0.660	0.621	0.579	0.552	0.523
1.090	11.9	18	18.11	64.35	60.47	56.41	53.82	51.17	0.197	0.701	0.659	0.615	0.587	0.558
1.095	12.4	19	19.06	67.73	63.64	59.37	56.64	53.86	0.209	0.742	0.697	0.650	0.620	0.590
1.100	13.0	20	20.01	71.11	66.81	62.33	59.46	56.54	0.220	0.782	0.735	0.686	0.654	0.622
1.105	13.6	21	20.97	74.52	70.01	65.32	62.32	59.26	0.232	0.823	0.774	0.722	0.689	0.655
1.110	14.2	22	21.92	77.89	73.19	68.28	65.14	61.94	0.243	0.865	0.812	0.758	0.723	0.687
1.115	14.9	23	22.86	81.23	76.32	71.21	67.93	64.60	0.255	0.906	0.851	0.794	0.757	0.719
1.120	15.4	24	23.82	84.64	79.53	74.20	70.79	67.31	0.267	0.948	0.891	0.831	0.793	0.754
1.125	16.0	25	24.78	88.06	82.74	77.19	73.74	70.02	0.278	0.991	0.931	0.868	0.828	0.788
1.130	16.5	26	25.75	91.50	85.97	80.21	76.52	72.76	0.291	1.034	0.972	0.906	0.865	0.822
1.135	17.1	27	26.70	94.88	89.15	83.18	79.34	75.45	0.303	1.077	1.011	0.944	0.901	0.856
1.140	17.7	28	27.66	98.29	92.35	86.17	82.20	78.16	0.315	1.121	1.053	0.982	0.937	0.891
1.1425	18.0		28.14	100.00	93.95	87.66	83.62	79.51	0.322	1.143	1.073	1.002	0.955	0.908
1.145	18.3	29	28.61	101.67	95.52	89.13	85.02	80.84	0.328	1.164	1.094	1.021	0.973	0.926
1.150	18.8	30	29.57	105.08	98.73	92.11	87.87	83.55	0.340	1.208	1.135	1.059	1.011	0.961
1.152	19.0		29.95	106.43	100.00	93.30	89.01	84.63	0.345	1.226	1.152	1.075	1.025	0.975
1.155	19.4	31	30.55	108.58	102.00	95.17	90.79	86.32	0.353	1.254	1.178	1.099	1.049	0.997
1.160	19.8	32	31.52	112.01	105.24	98.19	93.67	89.07	0.366	1.299	1.221	1.139	1.087	1.033
1.163	20.0		32.10	114.07	107.17	100.00	95.39	90.70	0.373	1.326	1.246	1.163	1.109	1.054
1.165	20.3	33	32.49	115.46	108.48	101.21	96.55	91.81	0.379	1.345	1.264	1.179	1.125	1.070
1.170	20.9	34	33.46	118.91	111.71	104.24	99.43	94.55	0.392	1.391	1.307	1.220	1.163	1.106
1.171	21.0		33.65	119.58	112.35	104.82	100.00	95.09	0.394	1.400	1.316	1.227	1.171	1.113
1.175	21.4	35	34.42	122.32	114.92	107.22	102.28	97.26	0.404	1.437	1.350	1.260	1.202	1.143
1.180	22.0	36	35.39	125.76	118.16	110.24	105.17	100.00	0.418	1.484	1.394	1.301	1.241	1.180
1.185	22.5	37	36.31	129.03	121.23	113.11	107.90	102.60	0.430	1.529	1.437	1.340	1.279	1.216
1.190	23.0	38	37.23	132.30	124.30	115.98	110.63	105.20	0.443	1.574	1.479	1.380	1.317	1.252
1.195	23.5	39	38.16	135.61	127.41	118.87	113.40	107.83	0.456	1.621	1.523	1.421	1.355	1.289
1.200	24.0	40	39.11	138.98	130.58	121.84	116.22	110.51	0.469	1.667	1.567	1.462	1.395	1.326

50 g in der Porzellanschale stets ca. 1 mg Rückstand (wahrscheinlich Kalk aus dem Porzellangefäße und Schwefelsäure).

b) Schwefelsäure*. α) 5 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und Chlorbaryum zugegeben; nach 12 Stunden zeigt sich keine Schwefelsäurereaktion.

β) 500 g werden langsam auf dem Wasserbade auf ca. 1 ccm verdunstet und im Rückstand etwaige Schwefelsäure (unter Anwendung eines aschenfreien Filters) bestimmt. Es darf dabei nicht mehr als 12 mg $BaSO_4$, entsprechend 1 mg H_2SO_4 pro 100 g Salzsäure gefunden werden.

Krauch bemerkt hierzu, daß er bei Untersuchung verschiedener Proben Acid. hydrochloric. puriss. des Handels fast kein einziges Muster nach letzterer genauer quantitativer Bestimmung vollständig schwefelsäurefrei gefunden habe. Viele Muster zeigten sogar bei der gewöhnlichen (ersten) Probe durch Verdünnen mit Wasser, also ohne vorheriges Verjagen der Säure, schon Schwefelsäurereaktion, was jedenfalls zu beanstanden ist.

Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure hat man, wenn man das längere Zeit dauernde Abdampfen bei technischen Analysen der Rohsäure vermeiden will, mit reiner Soda (nicht Ammoniak) beinahe zu neutralisieren und dann mit Chlorbaryum zu fällen. Jeder Gewichtsteil $BaSO_4$ entspricht 0,3430 SO_3.

Für schnelle, ungefähre, zur Betriebskontrolle geeignete Bestimmung der Schwefelsäure in Salzsäure hat Lunge schon früher eine Abschätzung der durch Chlorbaryum hervorgebrachten Trübung vorgeschlagen. Rürup (Chem.-Ztg. **18**, 225; 1894) führt dies in etwas anderer Form folgendermaßen aus. Man benutzt unten geschlossene Glasröhren von 6 mm Weite, die sich oben auf 15 mm erweitern und mit Gummistopfen geschlossen sind. Der zylindrische, 6 mm weite Teil ist 250 mm lang und wird in folgender Weise mit Teilung versehen. Man bereitet durch Mischung Säuren von verschiedenen Schwefelsäuregehalten, 0,4, 0,6 etc. bis 3,0 Proz. SO_3, 10 ccm von jeder, erhitzt jedes Muster zum Sieden, gießt sie in die Röhrchen ein, neutralisiert beinahe mit konzentriertem Ammoniak, fällt mit heißer Chlorbaryumlösung und läßt absitzen. An der Stelle des Glases, bis zu der der Niederschlag reicht, macht man eine Marke, die zugleich die Prozente SO_3 angibt. Hat man einmal die Röhrchen so graduiert, so benutzt man sie später genau wie bei der Graduierung, indem man mit 10 ccm der zu prüfenden Salzsäure anfängt, mit NH_3 fast neutralisiert, zum Kochen erhitzt, in eines der Röhrchen gießt, 5 ccm gesättigte $BaCl_2$-Lösung zugibt, den Gummistopfen aufsetzt, gut schüttelt und nach 5 Minuten das Volum des Niederschlages abliest. Dieses Verfahren soll bis auf 0,05 Proz. genau sein.

c) Arsen. Bei der Wichtigkeit, welche der Nachweis von Arsen in der Salzsäure nicht allein für gerichtlich-chemische Untersuchungen, sondern auch für die verschiedensten analytischen und technischen Anwendungen bietet, besprechen wir die hierher gehörigen Methoden etwas ausführlicher, wobei auch auf die Ermittelung des Arsens in Schwefelsäuren, S. 445ff., verwiesen werden muß.

α) Nach Krauch ist eine Salzsäure, welche die nachfolgende Probe aushält, für die meisten analytischen Zwecke genügend rein.

10 g werden mit 10 ccm Wasser verdünnt und vorsichtig mit 5 ccm frischem Schwefelwasserstoffwasser im Reagensglase überschichtet; nach einstündigem Stehen, sowohl in der Kälte als in der Wärme (Arsensäure) entsteht zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine Färbung und kein gelber Ring. Empfindlichkeit = 0,000005 g Arsen in 1 g Salzsäure, also $^1/_{20}$ mg in der Probe.

β) Nach der Pharm. germ. III wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung (5 Tl. kristallisiertes Zinnchlorür werden mit 1 Tl. Salzsäure zu einem Brei angerührt, worauf letzterer vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und filtriert wird) versetzt. Es darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

γ) Die Hagersche Kramatomethode (Pharm. Zentralbl. **1884**, 265) ist bei guter Empfindlichkeit rasch und einfach auszuführen. Man verdünnt einige Kubikzentimeter der Salzsäure mit dem zweifachen Volumen Wasser und versetzt mit wenig oxalsaurem Ammoniak. Ein Tropfen der Flüssigkeit wird auf einem (vorher mit nassem Sand blank geriebenen und dann getrockneten) Messingblech eingetrocknet und hierauf nur soweit erhitzt, daß kein Ammoniaksalz zur Verdampfung gelangt. Ein grauer oder bei mehr Arsen roter bis schwarzer Fleck zeigt die Gegenwart des ersteren an.

δ) Ein scharfer Arsennachweis in der Salzsäure wurde von Schlickum (Chem. Ind. **9**, 92; 1886) angegeben. Bringt man ein winziges Kriställchen (0,01—0,02 g) Natriumsulfit in eine Lösung von 0,3—0,4 g Zinnchlorür und 3—4 g Salzsäure, so entwickelt sich neben SO_2 auch H_2S (infolge der Reduktion der SO_2 durch Zinnchlorür). Überschichtet man diese Lösung vorsichtig mit arsenhaltiger Salzsäure, so entsteht — selbst bei $^1/_{20}$ mg arseniger Säure — sofort auf der Grenzlinie beider Schichten ein gelber Ring von As_2S_3, der sich allmählich nach oben verstärkt und bei $^1/_2$ mg arseniger Säure in wenig Minuten die ganze Säureschicht gelb färbt. (Bei Gegenwart von Arsensäure verläuft die Reaktion langsamer.) Bedingungen für das Gelingen dieser Probe sind: ein Minimum angewendeten Natriumsulfites und starke Salzsäure, worin Schwefelantimon nicht zur Ausscheidung gelangt. Man erkennt nach dieser Probe noch $^1/_{20}$ mg arseniger Säure.

Die beiden nachfolgenden Prüfungsvorschriften eignen sich besonders zur Feststellung der absoluten Abwesenheit von Arsen in für gerichtlich-chemische Untersuchungen verwendeter Salzsäure.

ε) Die Methode von Otto (Ausmittelung der Gifte, **1884**, S. 146). Mehrere Liter Acid. hypochloric. puriss. des Handels werden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und eventuell von soviel Wasser, daß das spez. Gewicht höchstens 1,104 beträgt, in echten Porzellanschalen im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung in dem Marsh schen Apparat geprüft.

ζ) Die Gutzeitsche Probe (S. 458) ist zwar außerordentlich scharf, indem man mittels derselben noch $^1/_{1000}$ mg As_2O_3

erkennen kann, allein sie erfordert peinlichstes Einhalten einer ganzen Reihe von Vorsichtsmaßregeln. Es soll insbesondere die Wasserstoffentwicklung nur schwach sein. Die Salzsäure muß frei von schwefliger Säure sein, event. von dieser vorher durch Brom befreit werden; das Zink endlich muß absolut chemisch rein sein, da Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff das Silbernitratpapier ähnlich dem Arsenwasserstoff verändern.

Zur quantitativen Bestimmung des Arsens in der Rohsalzsäure kann man entweder 20 g der Säure mit schwefliger Säure reduzieren, nach dem Austreiben der schwefligen Säure mit Natriumcarbonat neutralisieren, mit Natriummonocarbonat versetzen und mit Jod titrieren, oder man kann das mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Schwefelarsen nach Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff trocknen und wägen. Beide Methoden sind nicht einwurfsfrei; bei der letzteren ist man niemals sicher, wirklich reines As_2S_3 zu haben, weshalb M. Kretzschmar (Chem.-Ztg. **15**, 269; 1891) folgende Methode anwendet:

Man neutralisiert die stark verdünnte Lösung annähernd mit kohlensaurem Natron, versetzt mit etwas Ammoniak, gibt gelbes Schwefelammonium hinzu, übersättigt mit chemisch reiner Salzsäure und leitet unter Erwärmen im Wasserbade zwei Stunden lang einen starken Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, nach welcher Zeit die Fällung, welche sonst 15—24 Stunden dauert, beendet ist. Das Schwefelarsen wird ausgewaschen, mit Kalilauge und Chlor oder vorteilhafter mit Kalilauge und Brom in Lösung gebracht, aus schwachsaurer Lösung mit Ammoniak und Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt. Auch diese letzte Form der Bestimmung kann Anlaß zur Ungenauigkeit der Resultate geben, da bei zu starkem Glühen die Gefahr des Entweichens von Arsen nicht ausgeschlossen ist, bei zu schwachem leicht ein Teil der Substanz sich der Umwandlung in Pyroarseniat entzieht.

Blattner und Brasseur (Chem.-Ztg. **28**, 211; 1904) haben die Methode von Seybel und Wykander (ebenda **26**, 50; 1902) S. 460 zu einer quantitativen Arsenbestimmungsmethode umgewandelt. Man entnimmt von der zu analysierenden Säure 50 ccm und bringt sie in ein Becherglas von ungefähr 125 ccm. Am vorteilhaftesten ist es, wenn die Säure 20—22° Bé stark ist; sollte sie bedeutend schwächer sein, so ist es notwendig, sie durch Zusatz von reiner Schwefelsäure von 45 Bé auf obige Stärke zu bringen, sonst entstehen Fehler durch Löslichkeit des Arsentrijodids in der zu verdünnten Säure. Nun werden nach und nach unter Umrühren 5 ccm einer 30 proz. Jodkaliumlösung zugegeben; etwa eine Minute nachher wird filtriert, indem man das Ganze in einen Trichter gießt, welcher mit einem kleinen Stück Baumwolle oder Glaswolle verschlossen ist. Bei ganz kleinen Mengen Niederschlag muß die Watte stärker eingepreßt werden, um das Durchgehen des Niederschlages zu verhüten. Zum Filtrate setzt man einige Tropfen Jodkaliumlösung, um sich zu überzeugen, daß alles Arsen aus-

gefällt ist. Sobald die Flüssigkeit vom Filter abgetropft ist, wird das Becherglas, welches den Niederschlag enthielt, mit einigen ccm konz. Salzsäure, welche 10 Prozent der 30 prozentigen Jodkaliumlösung enthält, ausgeschwenkt und auf das Filter gegossen. Hierauf setzt man den Trichter mit dem Niederschlage auf einem etwa 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, gießt Wasser in das Becherglas, das zum Niederschlagen des Arsentrijodids gedient hat, um am Glase anhängend gebliebenes Arsentrijodid zu lösen; dieses Wasser wird auf den Niederschlag gegossen, und die Auflösung des Arsentrijodids durch mehr Wasser vollständig gemacht. Die wäßrige Lösung, welche nun das Arsen als arsenige Säure neben Jodwasserstoff enthält, wird mit reinem Natriumbicarbonat leicht übersättigt, dann mit $^1/_{10}$N.-Jodlösung austitriert. Ist das spez. Gew. der Säure = d, die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung = a, dann ergibt die Formel: $\frac{2\,a \times 0{,}00375}{d}$ die in der Säure enthaltenen Prozente Arsen.

Die Anwesenheit von Chlor, Eisenchlorid und Selen wirkt bei der Titration störend; dieser störende Einfluß wird behoben durch Zufügung einiger Tropfen einer stark konzentrierten Lösung von Zinnchlorür in reiner Salzsäure von 20—22° Bé. Die Wirkung des Zinnchlorürs auf Arsenverbindungen, wobei Arsenzinn gefällt wird, tritt nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit ein; trotzdem ist es ratsam, falls Zinnchlorür zugesetzt werden muß, unmittelbar nach diesem Zusatz die Fällung mit Jodkalium vorzunehmen.

Buchners Angaben über abnorm hohen Gehalt der rohen Säuren an Arsen werden von einem ungenannten Industriellen in Chem.-Ztg. **15**, 43; 1891 als durchaus zutreffend, wenigstens für gut geleitete Fabriken, bezeichnet. Er teilt aus seinem Laboratoriumsjournale für Salzsäure folgende beliebig herausgegriffene Zahlen mit. In 100 kg Rohsäure sind enthalten: 2,4, 3,1, 10,4, 0,7, 4,7, 5,7, 9,7 g Arsen.

d) Eisen*. 5 g, auf 25 ccm verdünnt, zeigen nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumrhodanidlösung keine rötliche Färbung.

Venable (Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 699; 1889) empfiehlt zur Prüfung auf Spuren von Eisen in starken Säuren die blaue Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man salpetersaures Kobaltoxydul mit starker Salzsäure versetzt. Spuren von Eisenoxydsalzen verändern die blaue Farbe dieser Flüssigkeit in grün, während Eisenoxydulsalze ohne Einfluß sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens reduziert man mit Zink, verdünnt mit einer großen Menge geprüften destillierten Wassers, versetzt mit etwas eisenfreier 20 proz. Mangansulfatlösung und titriert mit einer $^1/_{20}$ N.-Permanganatlösung (1,5803 g im Liter), wovon 1 ccm = 0,002793 g Fe. Gleichzeitig ermittelt man in einem zweiten Versuche die zur bleibenden schwachen Rosafärbung einer dem titrierten Flüssigkeitsvolumen genau gleichen Menge geprüften destillierten Wassers nötige Anzahl ccm der Permanganatlösung. Spuren von Eisen bestimmt man kolorimetrisch, wie S. 465 beschrieben.

e) Schweflige Säure (nach Merck)*. 50 ccm Wasser werden mit einem Tropfen $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und einigen Tropfen Stärkelösung blau gefärbt. Zu dieser Flüssigkeit fügt man eine Mischung von 5 g der zu prüfenden Salzsäure in 50 ccm Wasser. Nach dem Umschütteln soll die Flüssigkeit nicht entfärbt werden.

Bei Abwesenheit von Chlor und Eisenchlorid kann man schweflige Säure auch durch Schwefelwasserstoff (weiße Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel), oder durch Zinnchlorür (brauner Niederschlag von Zinnsulfür) nachweisen. Wenn sie quantitativ bestimmt werden soll, so oxydiert man durch Permanganat- oder Jodlösung. Noch sicherer bestimmt man nach der Oxydation durch diese Mittel (oder durch Wasserstoffsuperoxyd) die Gesamtschwefelsäure und zieht davon die nach b) gefundene ursprünglich vorhandene Schwefelsäure ab.

f) Gleichzeitige Prüfung auf schweflige Säure und arsenige Säure. Wird zugesetzte Jodlösung entfärbt, so ist eine der beiden Säuren vorhanden.

Man setzt alsdann nach Hilger (Jahresb. f. chem. Techn. **1875**, 445) noch mehr Jodlösung bis zu einem Überschuß zu, gießt die Säure in ein Probierrohr, fügt einige Stückchen Zink zu und verschließt das Rohr lose mit einem Kork, in welchem ein Stückchen Silbernitratpapier eingeklemmt ist; war Arsen vorhanden, so schwärzt sich das Papier infolge der Bildung von Arsenwasserstoff. Trat keine Schwärzung ein, so prüft man die ursprüngliche Säure noch einmal auf schweflige Säure, indem man erst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausfällt und dann Jodlösung zu der filtrierten Flüssigkeit bis zur Färbung zusetzt. Bei Gegenwart von schwefliger Säure in der ursprünglichen Salzsäure entsteht hierbei eine neue Fällung von schwefelsaurem Baryt.

g) Salpetersäure. Nach Gottlieb (Chem.-Ztg. **30**, 766; 1906) kann man kleine Mengen Salpetersäure in Handelssalzsäure mittels des Nitrometers (S. 156) bestimmen, in dem man 5—10 ccm der zu untersuchenden Salzsäure in das Nitrometer einsaugt, hierauf zweimal mit je 1—2 ccm reiner ca. 30 proz. Salzsäure nachspült und die Gasentwicklung durch Schütteln in Gang bringt.

h) Chlor*. 5 ccm sehr verdünnter frischer Stärkelösung werden mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung und alsdann mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm der vorher mit Wasser verdünnten Salzsäure versetzt; es soll keine blaue Färbung eintreten. Ein etwaiger Gehalt des Jodkaliums an Jodat würde sich hierbei durch Blaufärbung vor Zusatz der verdünnten Salzsäure verraten. Eine andere Probe ist folgende. Man schüttelt die Säure in einer verschlossenen Flasche, nach Verdrängung der Luft aus dem darüber stehenden Raum durch Kohlendioxyd, mit einem Span völlig blanken Kupfers. Bei Gegenwart von Chlor wird Kupfer aufgenommen und kann durch Ferrocyankalium etc. nachgewiesen werden. Für gewöhnlich genügt schon Erwärmen der Salzsäure und Einhalten eines Streifens von Jodkalium-Stärkepapier in die Dämpfe; eine sofortige Bläuung zeigt freies Chlor an.

Meistens ist das Chlor als Nitrosylchlorid NOCl vorhanden, das ebenfalls auf Kupfer wirkt. Es läßt sich durch das Griessche Reagens (S. 416 u. 443) nachweisen, wenn nicht zuviel schweflige Säure anwesend ist. In diesem Falle muß man vor der Prüfung die schweflige Säure mit Jodlösung oxydieren.

i) Jod als freies Jod oder Jodwasserstoff läßt sich durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, im Falle der Anwesenheit von Jodwasserstoff nach vorheriger Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd nachweisen.

k) Selen gibt bei der Probe von Reinsch auf Kupferblech dieselbe Farbe wie Arsen; erhitzt man jedoch das Blech in einer trockenen Probierröhre, so bekommt man bei Gegenwart von Selen ein Sublimat, das sich in Schwefelsäure mit braungrüner Farbe löst (Drinkwater, Jahresb. f. chem. Techn. **1884**, 348).

Nach Reidemeister (zitiert in Lunges Handb. d. Sodaindustrie, II, 85) findet man rotbraune Absätze von Selen aus der Ofensäure, aber nie aus der Pfannensäure.

l) Kalk (nach Merck)*. 20 ccm Salzsäure mit 20 ccm Wasser verdünnt, mit 50 ccm Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,96) und einigen ccm Ammonoxalatlösung versetzt, sollen auch nach 2 stündigem Stehen keine Bildung von Calciumoxalat ergeben.

m) Bestimmung des Chlorwasserstoffs. 10 ccm der Säure, deren spezifisches Gewicht bekannt sein muß, werden mit einer genauen Pipette abgemessen, mit destilliertem Wasser auf 200 ccm verdünnt und davon wieder 10 ccm abgemessen; oder aber statt dessen etwa 1 g in der Kugelhahnpipette, Fig. 148 S. 476 abgewogen, in Wasser einlaufen gelassen und vollständig zum Titrieren verwendet. Man versetzt die Probe mit chlorfreier Soda, bis die Reaktion neutral oder schwach alkalisch geworden ist. Man wird diesen Punkt schnell und ohne wesentlichen Verlust durch Tüpfeln treffen können, wenn man nach dem spezifischen Gewicht der Säure deren Gehalt aus der Tabelle S. 498 ermittelt und die entsprechende Menge Sodalösung aus einer Bürette zusetzt. Dann versetzt man mit ein wenig Lösung von neutralem chromsaurem Kali und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung bis zur deutlichen, aber schwachen, auch nach dem Umschütteln verbleibenden Rosafärbung (S. 149). Von der verbrauchten Lösung zieht man für den zur Erzielung der Färbung erforderlichen Überschuß 0,2 ccm ab. Der Rest, multipliziert mit 0,7294 und dividiert durch das spezifische Gewicht der Salzsäure, gibt bei Anwendung oben angeführter Verdünnung deren Prozentgehalt an HCl.

Oder aber man titriert nach der Volhardschen Methode, S. 150.

Bei Anwesenheit von Metallchloriden, welche jedoch nur ausnahmsweise in merklicher Menge vorkommen, würde obiges unrichtige Resultate geben. Man bestimmt dann die Gesamtsäure, wie S. 461 für Schwefelsäure beschrieben, bestimmt die Schwefelsäure nach S. 499 und zieht sie von der Gesamtsäure ab. Man kann dieses Verfahren natürlich von vornherein auch bei Abwesenheit metallischer Chloride einschlagen.

Fabrikation der Soda.

Von

Prof. Dr. G. Lunge und Privatdozent Dr. E. Berl, Zürich.

I. Sodafabrikation nach Leblanc.

A. Rohstoffe.

1. Sulfat. Die analytische Prüfung desselben ist bereits S. 490ff. beschrieben. Nicht minder wichtig ist die Begutachtung des Sulfats nach äußerem Aussehen und Verhalten. In Lunges Handb. d. Sodaind., 3. Aufl. II, 443 sind für das zur Sodaschmelze bestimmte Sulfat folgende Regeln aufgestellt. Das Sulfat muß so porös und feinpulverig oder doch „schwammig" als möglich sein, oder die vorhandenen Knollen müssen sich doch ganz leicht mit der Schaufel zerschlagen lassen und dann in feines Pulver zerfallen. Harte Knollen enthalten fast immer einen Kern von rohem Kochsalz, den man übrigens auch an der Farbe und Textur erkennt; beim Zerschlagen sticht seine grobkrystallinische Textur und graue Farbe sehr gegen das feinkörnige, gelblich oder rein weiße Sulfat ab. Da kochsalzhaltiges Sulfat leichter schmilzt als reines, so sind auch ganz geschmolzene, im Innern weiße Stücke (Sauen) verdächtig. Hartes, klumpiges oder gar geschmolzenes Sulfat gibt keine gute Soda, selbst wenn es 97 Proz. stark ist. Selbst hinreichend reines Sulfat wird verschlechtert, wenn es so stark geröstet wird, daß das stets in ihm enthaltene Eisensulfat in rotes Eisenoxyd übergegangen ist. Solches „fuchsiges" Sulfat macht nie gute Soda. Ein gutes Sulfat soll immer etwas sauer reagieren, aber nicht über $1^1/_2$ bis höchstens 2 Proz. Säure (als SO_3 berechnet) halten: dann wird es auch in der Regel nicht mehr als $^1/_2$ bis höchstens 1 Proz. Chlornatrium enthalten. Ganz frisches Sulfat, sowie es aus dem Kalzinierofen kommt, gibt nicht so gute Soda wie solches, das einige Zeit lang gelegen hat. Schon äußerlich bemerkt man einen Unterschied; während das frische Sulfat doch immer mehr oder weniger Knollen und sonstige Unregelmäßigkeiten zeigt, sieht dasjenige, welches in einem großen Haufen einige Zeit gelegen hat, ganz feinkörnig und gleichmäßig aus. Wahrscheinlich geht bei dem in Haufen

zusammenliegenden Sulfat noch eine nachträgliche Aufschließung des unzersetzten Kochsalzes mit der überschüssigen Schwefelsäure vor sich.

2. Das Calciumcarbonat wird in Form von Kalkstein, Kreide oder trockenem Calciumcarbonat-Schlamm, der vom Chance-Prozeß (siehe unter „Sodarückstand") oder von der Fabrikation der kaustischen Soda nach dem Kalkverfahren herrührt, angewendet.

Schädliche Bestandteile des Kalksteines für den Sodaschmelzprozeß sind in erster Linie Magnesia (dolomitische Kalksteine sind also unbrauchbar), dann Ton, Sand und Eisen. Letztere drei Bestandteile gehen in wasserunlösliche Doppelsilikate mit der Soda ein und führen deshalb zu Sodaverlusten. Ganz unschädlich sind organische Substanzen bituminöser Art, durch welche viele Kalksteine blau bis selbst schwarz gefärbt werden.

Die analytische Untersuchung erstreckt sich in der Regel nur auf Feuchtigkeit, Unlösliches (in Salzsäure), Kalk und nötigenfalls Magnesia und wird ganz, wie im nächsten Abschnitte (Chlorkalkfabrikation) beschrieben, angestellt.

3. Reduktionskohle. Meist verwendet man Steinkohle, seltener Braunkohle, Holzkohle, Koks u. dgl. Bei der Probeziehung sind die S. 8 u. 289 ff. gegebenen Regeln streng zu beobachten. Man macht folgende Bestimmungen.

a) Feuchtigkeit. Damit nicht schon während der Zerkleinerung Wasser entweicht, wird das Muster so schnell wie möglich und nur auf Bohnengröße zerkleinert und dann 100—200 g zwei Stunden lang auf nicht über 110° erhitzt, bei ganz mäßigem Luftwechsel, weil sonst zu viel flüchtige „bituminöse" Bestandteile entweichen, andererseits aber auch durch Oxydation Gewichtszunahme eintreten kann. Man benutzt zweckmäßig ein Luftbad, dessen obere Öffnung (Schornstein) nur wenig geöffnet ist, oder ein Toluoldampfbad. Noch weit sicherer ist Erhitzen im trockenen Kohlendioxydstrome.

b) Koksrückstand, d. i. die nicht vergasbaren Bestandteile (nach Muck). Man erhitzt 1 g der feingepulverten Kohle schnell in einem mindestens 30 mm hohen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsenschen Brenners so lange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen (was nur einige Minuten dauern soll), läßt erkalten und wägt. Der Platintiegel muß auf einem dünnen Drahtdreieck ruhen und sein Boden höchstens 3 cm von der Brennermündung der Lampe entfernt sein. (Bei kleinerer Flamme, dickerem Drahtdreieck etc. fällt die Koksausbeute zu hoch aus.) Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß man sie auf aschenfreie Kohle oder Koks beziehen. Gute Flammofenkohle soll 60—70 Proz. Koksausbeute ergeben.

c) Asche. Bei Braunkohle und Torf ist ihre Bestimmung sehr einfach. Koks erfordert sehr hohe Temperatur; am schwersten ist die Veraschung bei backender Steinkohle, welche man sehr fein pulvern und

ganz langsam erwärmen muß, damit die flüchtigen Bestandteile entweichen, ohne daß das Pulver zu Koks zusammenbäckt.

Über die Ausführung der Aschenbestimmung bei Einzelanalysen vgl. S. 290.

Wenn öftere Proben zu machen sind, ist es vorzuziehen, die Einäscherung entweder in einer Platin- oder selbst Porzellanschale mittels einer Muffel (hierzu eignen sich besonders solche mit Quarzglaseinsatz) oder noch schneller in einem Platinschiffchen vorzunehmen, das in einer Porzellanröhre im Sauerstoffstrom erhitzt wird. Im letzteren Falle wendet man die Kohle oder Koks in Stückchen an, da bei feinem Pulver die untersten Teile desselben mit dem Sauerstoff zu wenig in Berührung kommen.

Bei neuen Kohlensorten ist nicht nur der Gesamtgehalt an Asche festzustellen, sondern in dieser auch Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd nach den Regeln der Silikatanalyse zu bestimmen.

d) Schwefel (nach Eschka) (s. S. 294).

Hundeshagens Methode unterscheidet sich von Eschkas nur dadurch, daß er das Natriumcarbonat durch Kaliumcarbonat ersetzt. Die anderen bekannten Methoden sind entweder zu umständlich oder zu wenig zuverlässig (Vergleichung und Prüfung derselben von Heath, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 630; 1898). Nowicki (St. u. E. **23**, 1141; 1903) führt die Methode von Eschka in einem Roseschen Tiegel aus und leitet während der Operation Sauerstoff durch die Masse. Über die Anwendung von Natriumsuperoxyd vgl. oben S. 294.

e) Stickstoff wird durch Glühen mit Natronkalk und Auffangen des Ammoniaks in titrierter Schwefelsäure nach den Regeln der organischen Elementaranalyse bestimmt; besser nach der S. 296ff. beschriebenen Methode von Kjeldahl. Im vorliegenden Falle ist diese Bestimmung viel wichtiger als für Feuerungskohle, da bei zu hohen Gehalten (über 1,5 Proz.) zu starke Bildung von Cyaniden auftritt.

B. Betriebskontrolle.

1. Die Rohsodaschmelze.

Noch wichtiger als die chemische Analyse, die durch die Unmöglichkeit, eine wirkliche Durchschnittsprobe nehmen zu können, an Bedeutung einbüßt, deshalb aber natürlich in keiner Weise vernachlässigt werden darf, ist die Prüfung der Rohsodablöcke mit dem bloßen Auge.

Eine richtig geführte Schmelze[1]) gibt ein Brot, welches sich leicht von dem Wagen ablöst und an den der Luft noch glühend ausgesetzten Stellen, also an der aus dem Wagen hervorragenden Oberfläche, eine lederbraune oder gelbbraune, an den übrigen Oberflächen eine schwarzbraune Farbe zeigt. Beim Zerbrechen zeigt ein gutes Brot eine hell schiefergraue Farbe mit ganz poröser, fast bimssteinähnlicher Struktur;

[1]) Vgl. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie II, 504.

es soll so homogen als möglich sein und nur wenige Kohlenteilchen hier und dort zerstreut zeigen, aber keinesfalls schwarze Streifen (von Kohlen) oder weiße Streifen (von Kreide) aufweisen; diese zeugen von schlechtem Durchmischen der Schmelze. Viele zerstreute Kohlenstückchen zeigen einen Überschuß davon an, Kalksteine ebenso ihrerseits. Es ist schon nicht mehr so gut, wenn die Farbe auch noch so schwach in Rosa oder Violett hinüberspielt. Das Innere eines Brotes soll überhaupt auch der Farbe nach gleichartig und nur ganz dicht am Rande etwas dunkler sein.

Schwarze Schmelzen sind nicht lange genug in Feuer gewesen oder nicht ordentlich durchgearbeitet. Rote (verbrannte) Schmelzen enthalten viel Schwefelnatrium, von dem die rote Farbe herrührt.

Fig. 150.

Die Rohsodaschmelze wird täglich auf ihren Gehalt an freiem Kalk[1]), Gesamtkalk, Schwefelnatrium, schwefelsaurem und kohlensaurem Natron untersucht. Außerdem bestimmt man mehr oder weniger häufig Ätznatron und Chlornatrium. Das als Na_2CO_3, Na_2S und NaOH vorhandene Natron wird auf Na_2SO_4 umgerechnet und zu dem als solches vorhandenen Na_2SO_4 hinzuaddiert, wodurch man das „Gesamtnatron, ausgedrückt als Na_2SO_4", erhält und dem gefundenen Gesamtkalk gegenüberstellen kann, und wodurch man eine Kontrolle darüber erhält, daß die Mischungsverhältnisse beim Schmelzen die richtigen gewesen sind.

Zur Bestimmung dieser verschiedenen Bestandteile verfährt man wie folgt[2]). 50 g einer Durchschnittsprobe werden schnell, aber sehr gründlich in einem Mörser zerrieben (in den Fabriken kann man manchmal mechanische Vorrichtungen für solche Zwecke herstellen), in einen Halbliterkolben gebracht und mit lauwarmem destillierten Wasser, welches durch Auskochen von Kohlensäure befreit worden war, übergossen, wobei man — was wesentlich ist! — gleich anfangs schüttelt und das Schütteln noch während zweier Stunden öfters fortsetzt. Ohne baldiges und gründliches Schütteln bildet sich an dem Boden ein fester, später nicht mehr zu zerteilender Kuchen.

a) **Trübes Gemisch:**

1. Freier Kalk. Nach zwei Stunden füllt man den Kolben bis zur Marke an und entnimmt nun zunächst nach gründlichem Durchschütteln Proben von je 5 ccm zur Bestimmung von freiem Kalk und Gesamtkalk. Für beide Bestimmungen bedient man sich am besten nicht einer Pipette mit langer, dünner Ablaufröhre, welche sich leicht

[1]) Diese Bestimmung ist wichtig, weil ohne die Gegenwart einer gewissen Menge freien Kalkes, welcher beim Lösen der Sodaschmelze letztere durch die treibende Kraft des Löschens auseinandertreibt, der Auslaugungsprozeß sehr unvollständig vor sich geht.

[2]) Lunge und Berl, Taschenbuch 4. Aufl. S. 187; Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 570; 1890; Sodaindustrie 3. Aufl. II, 507.

durch den Sodaschlamm verstopft, sondern einer Pipette, deren Gefäß sofort in die Auslaufspitze übergeht (Fig. 150)[1]).

Man spritzt den außen anhängenden Schlamm ab, entleert die Pipette in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, setzt einen Überschuß von Chlorbaryumlösung und einen Tropfen Phenolphtaleinlösung zu und titriert nun mit $^1/_5$ Normal-Salzsäure, bis die Rötung eben verschwunden ist (vgl. S. 92). Jedes ccm der Säure = 0,005609 g CaO. Die Einzelproben geben, wenn man immer gut durchschüttelt, durchaus übereinstimmende Resultate.

2. Gesamtkalk. Diese Bestimmung beruht darauf, daß man den in Chlorcalcium übergeführten Kalk in wieder neutral gemachter Lösung mit $^1/_5$ N.-Natriumcarbonat in Calciumcarbonat überführt und den Überschuß des Natriumcarbonats mit $^1/_5$ N.-Salzsäure zurücktitriert. Man versetzt 5 ccm der durchgeschüttelten Flüssigkeit von Nr. 1 in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, bis alle Gase ausgetrieben sind. Nach Abkühlung setzt man einen Tropfen Methylorange zu und neutralisiert ganz genau mit Natriumcarbonatlösung, bis die rötliche Farbe eben verschwunden ist. Nun setzt man von der $^1/_5$ N.-Sodalösung 30 bis 40 ccm zu und erhitzt nochmals zum Kochen. Jetzt ist aller Kalk als Calciumcarbonat gefällt, allerdings auch etwaiges Eisenoxyd, Tonerde und Magnesia, deren Menge aber so gering ist, daß sie für vorliegenden Zweck vernachlässigt werden kann. Man ermittelt nun das nicht verbrauchte Natriumcarbonat, indem man alles in einen 200 ccm-Kolben spült, bis zur Marke auffüllt, 100 ccm abfiltriert und mit $^1/_5$ N.-Salzsäure (eventuell unter Zusatz von etwas mehr Methylorange) zurücktitriert.

Die verbrauchte Menge sei = n. Der Gesamtkalk ist dann (30 minus 2 n) × 0,005609 CaO oder als $CaCO_3$ berechnet: (30 — 2 n) × 0,01001 $CaCO_3$.

Diese beiden, wohlverstanden immer mit der trüben, gut aufgeschüttelten Flüssigkeit vorgenommenen Proben geben keine genauen Resultate und können nur zur Orientierung dienen, umsomehr, weil man unmöglich ein wirkliches Durchschnittsmuster von Rohsoda erhalten kann. Dies gilt aber von allen mit Rohsoda gemachten Bestimmungen, weshalb sie stets durch die Besichtigung der Blöcke selbst ergänzt werden müssen (S. 507).

b) Klare Lösung:

Nach Entnahme der für obige Proben bestimmten Flüssigkeitsmengen läßt man den Halbliterkolben gut verschlossen stehen, bis die Lauge vollständig klar geworden ist, und entnimmt nun die Proben für die folgenden Bestimmungen.

[1]) C. Desaga in Heidelberg liefert auch Pipetten von 5, 10, 20 und 50 ccm mit weiter Ausflußspitze, aber gewöhnlicher Länge und dünner Ablaufröhre, welche namentlich für Analysen von Kalkmilch und ähnlichen kalk- oder schlammhaltigen Flüssigkeiten bestimmt sind.

1. 10 ccm (= 1 g Rohsoda) werden mit Salzsäure und Methylorange kalt titriert (S. 80). Hierdurch erfährt man den alkalimetrischen Gesamtgehalt an Na_2CO_3, NaOH und Na_2S. Wenn man die in Nr. 2 und 3 gefundenen Mengen hiervon abzieht, bekommt man die Menge des Natriumcarbonats, nämlich 0,0530 g für jeden Kubikzentimeter der Normalsäure. (Die durch kleine Mengen von Al_2O_3 und SiO_2 verursachte Ungenauigkeit kann vernachlässigt werden.)

2. Ätznatron wird bestimmt, indem man 20 ccm der Lauge in einem 100 ccm-Kolben mit überschüssigem Chlorbaryum versetzt (hierzu werden 10 ccm einer 10proz. Lösung von $BaCl_2$, 2 aq stets mehr als genügen), kochendes Wasser bis zur Marke zufügt, umschüttelt und verkorkt. Nach einigen Minuten ist der Niederschlag klar abgesetzt; man pipettiert 50 ccm der obenstehenden klaren Flüssigkeit ohne Filtrieren heraus (das Filtrierpapier absorbiert eine merkliche Menge von Barytsalz), läßt abkühlen und titriert mit Methylorange und Normalsalzäure. Noch einfacher und sogar genauer (S. 92) kann man gleich die Flüssigkeit (10 ccm) mit Niederschlag titrieren, wenn man als Indikator Lackmus oder am besten Phenolphtalein anwendet, wo dann der Umschlag eintritt, wenn alles Ätzkali gesättigt ist. Jedes Kubikzentimeter der Säure zeigt 0,04001 g NaOH in 1 g, d. i. der wirklich angewendeten Menge Rohsoda. Hierbei wird auch das Schwefelnatrium mit als Ätznatron bestimmt. Die etwa vorhandene, äußerst geringe Menge von SiO_2 kann hier nicht wie bei Schmelzsoda (s. d.) störend wirken.

3. Schwefelnatrium. Man verdünnt 10 ccm der Lösung mit durch Auskochen von Sauerstoff befreitem Wasser auf ca. 200 ccm, säuert mit Essigsäure an und titriert schnell mit Jodlösung unter Benutzung von Stärke als Indikator. Wenn man Zehntelnormal-Jodlösung (12,692 g J im Liter) anwendet, entspricht jedes Kubikzentimeter derselben 0,003904 g Na_2S; man kann aber auch eine Lösung von 3,2514 g J im Liter anwenden, von der jedes Kubikzentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Bei Anwendung der Zehntelnormallösung kann man die verbrauchten ccm, durch 10 dividiert, sofort auf die in Nr. 1 verbrauchte Säuremenge beziehen. Ein genaueres Verfahren (von Lestelle), das bei der Analyse der Handelssoda beschrieben werden wird, ist hier unnötig. Eine ausführliche Arbeit über die Bestimmung des Sulfidschwefels rührt von Marchlewski (Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 403; 1893) her.

Die anderen Schwefelverbindungen (außer Sulfat) braucht man in frischer Rohsoda nicht zu berücksichtigen; ihre Trennung wird bei „Sodamutterlaugen" beschrieben werden.

4. Chlornatrium. Man neutralisiert 10 ccm der Lösung möglichst genau mit Salpetersäure, am bequemsten, indem man von einer Normalsalpetersäure (63,018 g HNO_3 im Liter) gerade so viel Kubikzentimeter zusetzt, als in Nr. 1 verbraucht worden waren, erhitzt zum Kochen, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, filtriert von dem etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und

titriert mit Silberlösung. Man kann auch mit Salpetersäure von beliebiger Stärke im Überschuß versetzen und nach dem Wegkochen des H_2S mit Natriumcarbonat oder Bicarbonat bis zu schwach alkalischer Reaktion abstumpfen. Oder aber man titriert nach Volhard mit Rhodanammonium und Eisenalaun als Indikator (S. 150), wo dann die Salpetersäure im Überschuß angewendet werden kann. Jedes Kubikzentimeter der Zehntelnormal-Silberlösung zeigt 0,005846 g NaCl an; von einer im Liter 2,9061 g $AgNO_3$ enthaltenen Lösung zeigt 1 ccm 0,001 g NaCl an.

5. Schwefelsaures Natron. Man säuert 20 ccm mit nicht zu viel überschüssiger Salzsäure an, bringt zum Kochen und versetzt mit heißer Chlorbaryumlösung. Bei der geringen Menge des $BaSO_4$-Niederschlages kann man ihn gleich auf dem Filter mit heißem Wasser auswaschen, das Filter feucht in den Platintiegel bringen und glühen. Jeder Gewichtsteil $BaSO_4$ entspricht 0,6086 Gewichtsteilen Na_2SO_4.

Bei dieser Ausführung des gewichtsanalytischen Verfahrens, unter Benutzung der S. 21 für das Abwägen und Tarieren beschriebenen Vorteile, wird man wohl ebenso schnell wie mit den S. 330ff. erwähnten maßanalytischen Methoden und jedenfalls erheblich genauer arbeiten können.

6. Ein Durchschnittsmuster der sämtlichen Schmelzen wird durch Zusammengießen einer bestimmten Menge von der Lösung jeder Probe gebildet; dieses wird durch Einleiten von Kohlendioxyd carbonisiert, filtriert, die klare Lösung abgedampft und im Trockenrückstande wieder Na_2CO_3, Na_2SO_4 und NaCl bestimmt.

2. Rohsodalauge.

Diese Lauge soll nicht braun oder grün, sondern möglichst hellgelb gefärbt sein. Ihre Stärke soll 30—32° Bé. betragen (warm gemessen). Da sie beim Erkalten reichliche Krystalle ausscheidet, so muß sie noch im warmen Zustande untersucht bzw. bis dahin an einem etwa 40° warmen Orte aufbewahrt werden. Man entnimmt am besten ohne Verdünnung der Lauge kleine Proben (2—5 ccm) mit genauen Pipetten, was die Arbeit sehr beschleunigt. Damit werden folgende Bestimmungen gemacht.

Zunächst bestimmt man das spezifische Gewicht mittels des Aräometers, und zwar notwendigerweise im warmen Zustande (s. o.). Man kann, wenn man gleichzeitig die Temperatur beobachtet, hieraus, wie Lunge (Chem. Ind. 4. 376; 1881) gezeigt hat, mit großer Annäherung den Gehalt der Rohlauge an Trockensubstanz ermitteln, da dieser fast genau mit dem Gehalte gleich schwerer Laugen von reinem Natriumcarbonat übereinstimmt, wie er aus den später folgenden Tabellen hervorgeht.

Die chemische Untersuchung der Rohsodalauge umfaßt folgende Bestimmungen:

a) Natriumcarbonat. Man titriert 2 ccm mit Normalsalzsäure. Bei Anwendung von Methylorange setzt man zur Abkühlung vorher etwas kaltes Wasser zu. Von der gefundenen Zahl zieht man die unter b) und $^1/_{10}$ der unter c) gefundenen Zahl ab.

b) Ätznatron. Man wendet 2 oder 5 ccm an und verfährt im übrigen genau nach S. 510.

c) Schwefelnatrium. Wird in 2 ccm genau nach S. 510 bestimmt. Der durch andere niedere Schweflungsstufen verursachte Fehler kann vernachlässigt werden.

d) Schwefelsaures Natron. 2 ccm werden nach S. 511 behandelt.

e) Gesamt-Schwefel. 5 ccm Lauge werden mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure oxydiert; man muß überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtriert man und fällt mit Chlorbaryum.

f) Chlornatrium. 2 oder 5 ccm werden auf die S. 510 angegebene Weise neutralisiert und titriert.

g) Ferrocyannatrium. Zur Bestimmung kann man die de Haënsche Permanganat-Methode anwenden (Bildung von Berlinerblau, Zersetzen desselben mit Natronlauge auf dem Filter und Titrieren des rückgebildeten Ferrocyannatriums im Filtrate), besser jedoch die viel schneller fördernde Hurtersche Kupfervitriol-Methode in der hier angegebenen Modifikation. Diese Methode in ihrer ursprünglichen Fassung (Chem. N. **39**, 25; 1873) litt an dem Übelstande, daß die im Überschuß zugesetzte Chlorkalklösung ein langwieriges Austreiben des Chlors notwendig machte, wobei leicht Zersetzung des gebildeten Ferricyannatriums eintrat. Lunge und Schäppi (Chem. Ind. **4**, 370; 1881) vermeiden dies dadurch, daß sie gerade nur die zur Oxydation nötige Menge Chlorkalklösung hinzusetzen. Die Hurter-Lunge-Schäppische Methode wird wie folgt ausgeführt. Man entnimmt 20 ccm der Lauge oder bei geringem Cyangehalt auch mehr, macht mit Salzsäure sauer und fügt aus einer Bürette starke Chlorkalklösung unter gutem Umschwenken zu. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Mischung auf einen weißen Teller zu einem Tropfen verdünnter, von Chlorür freier Eisenchloridlösung. Wenn dabei kein Berlinerblau entsteht, sondern das Gemisch beider Tropfen braun wird, so ist alles oxydiert und dabei auch alles Ferrocyan in Ferricyan umgesetzt. Ein Tropfen Chlorkalklösung im Überschuß schadet nichts; wenn man aber zu viel Überschuß davon angewendet hat oder durch das Tüpfeln zu viel Flüssigkeit verloren zu haben glaubt, so nimmt man eine neue Probe, wobei man den Chlorkalkzusatz aus der Bürette leicht von vornherein fast genau treffen und durch wenige Tüpfelproben beendigen kann.

Zu der oxydierten Flüssigkeit setzt man aus einer Bürette Zehntelnormal-Kupferlösung (enthaltend 3,1785 g Cu oder 12,486 g kristallisierten Kupfervitriol im Liter), wodurch gelbes $Cu_3Fe_2Cy_{12}$ gefällt wird. Von Zeit zu Zeit probiert man, indem man einen Tropfen der trüben

Flüssigkeit auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zusammenbringt. So lange noch eine blaue Färbung eintritt, durch Einwirkung des $FeSO_4$ auf noch vorhandenes $Na_3\,Fe\,Cy_6$, setzt man mehr Kupferlösung zu, bis die Probe auf dem Teller nicht mehr blau oder grau, sondern deutlich rötlich wird. Alsdann ist kein $Na_3\,Fe\,Cy_6$ mehr vorhanden, und das $Fe\,SO_4$ auf dem Teller reduziert daher jetzt das gelbe Ferricyankupfer zu rotem Ferrocyankupfer. Die erste merkliche Rötung muß als Endreaktion betrachtet werden, obwohl sie nach kurzem wieder verschwindet. Jedes Kubikzentimeter der Kupferlösung sollte 0,01013 g $Na_4\,Fe\,Cy_6$ anzeigen; dies ist jedoch nach weiteren Versuchen (Chem. Ind. **5**, 79; 1882) nicht der Fall, sondern man verbraucht zu wenig Kupferlösung und muß jedes Kubikzentimeter derselben = 0,0123 g $Na_4\,Fe\,Cy_6$ setzen oder noch besser den Wirkungswert der Kupferlösung gegenüber reinem Ferrocyankalium durch Versuche feststellen.

Zulkowsky (Dingl. Journ. **249**, 168; 1883) bestimmt das Ferrocyanür dadurch, daß er die Lösung zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten, kochenden Zinksulfatlösung so lange zusetzt, bis ein auf Filtrierpapier aufgebrachter Tropfen an seinem sich weiter ausbreitenden Rande mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag gibt. Der Niederschlag hat die Formel $K_4\,Fe\,Cy_6$, $3\,Zn_2\,Fe\,Cy_6$, $12\,H_2O$.

Zaloziecki (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 210, 301; 1890) setzt zu der zu prüfenden Lösung Zinkcarbonat, behandelt in der Hitze mit Kohlendioxyd und titriert einen Teil des Filtrats mit Methylorange und Normalsäure. Das Resultat entspricht dem aus dem Ferrocyanür gebildeten Alkalicarbonat:

$$3\,Na_4\,Fe\,Cy_6 + 4\,Zn\,CO_3 = 2\,Zn_2\,Fe\,Cy_6 + Na_4\,Fe\,Cy_6 + 4\,Na_2\,CO_3.$$

Wenn die Lauge (wie im vorliegenden Falle) schon vor Zusatz des Zinkcarbonats alkalisch reagiert, so zieht man die entsprechende Säuremenge von der wie oben gefundenen ab.

Hawliczek (Journ. Soc. Chem. Ind. **8**, 353; 1889) bestimmt sämtliche Cyanverbindungen zusammen durch Erhitzen der Rohsoda im Wasserdampfstrom in einem Schmiedeeisenrohr zur Rotglut, wobei das Cyan angeblich quantitativ in NH_3 übergehen soll, das man in Normalsäure auffängt.

Zur annähernden Bestimmung von Rhodannatrium säuert Hurter die Lauge an, fügt Zinkchlorid zur Ausfällung des Ferrocyannatriums hinzu, filtriert, fügt zum Filtrate Eisenchlorid und ermittelt den Rhodangehalt kolorimetrisch durch Vergleichung mit verschiedenen, mit Eisenchlorid versetzten Lösungen von bekanntem Rhodangehalt.

h) Gesamtgehalt an Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd (nach Parnell, Chem. Ind. **3**, 242; 1880). Man übersättigt 100 ccm Lauge mit Salzsäure, kocht, setzt eine beträchtliche Menge Salmiaklösung hinzu, übersättigt mit Ammoniak und kocht, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist. Der Nieder-

schlag setzt sich leicht ab und kann gut filtriert und ausgewaschen werden. Beim Auswaschen mit heißem Wasser wird er intensiv blau (durch Bildung von Berliner Blau ?). Man glüht und wägt den aus SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 bestehenden Niederschlag.

i) Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in der Rohsodalauge werden nach der Methode von Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1851; 1906) bestimmt. Man braucht für diesen Zweck zwei Bunte-Büretten I und II. In die Bunte-Bürette I wird das nach S. 181 entbundene Gasgemisch aus Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff bestehend übergetrieben. Bei der Bunte-Bürette II muß man auch das Volumen des unteren, nicht eingeteilten Raumes kennen. Man kann dieses sehr einfach ermitteln, indem man $^1/_{10}$ N.-Jodlösung bis zum Teilstriche 0 oder — 10 der Bürette ansaugt, auslaufen läßt, nachwäscht und mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat titriert. Bei den späteren Ablesungen wird dieser Raum immer mit verrechnet. Man muß auch den Inhalt der oberen Kapillaren der Büretten I und II kennen, der am besten durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt wird. Wenn die Gasfüllung der Bürette I die Temperatur des Raumes angenommen hat, so saugt man durch die obere Hahnkapillare in die vorher sorgfältig getrocknete Bürette II soviel $^1/_{10}$ N.-Jodlösung ein, daß ihr Volumen zunächst mindestens die Hälfte des in Bürette I enthaltenen Gasvolumens ausmacht und außerdem so viel mehr, als zur Oxydation des in diesem Gasvolumen enthaltenen Schwefelwasserstoffs notwendig ist. Man verbindet die oberen Kapillaren der beiden Büretten (Glas an Glas) durch einen dicken Kautschukschlauch und öffnet beide Hähne der Bürette II, während der obere Hahn von Bürette I geschlossen bleibt. Wenn dabei ein wenig Jodlösung ausfließt, so tut dies nichts. Nun öffnet man den unteren Hahn der Bürette I, bringt das Gas auf Atmosphärendruck und liest den Stand der Flüssigkeit ab (b). Dann hebt man die Niveauflasche, öffnet den oberen Hahn von I und stellt so zwischen I und II die Verbindung her. Das Gas tritt von I nach II hinüber, und eine entsprechende Menge Jodlösung fließt unten bei II ab, die, wie die Beobachtung gezeigt hat, ganz unverändert ist und deshalb wieder als frisch gebraucht werden kann, obwohl oben auf die Lösung in II schon der H_2S einwirkte.

Diese Lösung zählt also beim späteren Titrieren nicht mit. Wenn etwa die Hälfte des Gases aus I nach II hinübergetreten ist, so schließt man die Hähne und liest den Flüssigkeitsstand in I nach Einstellen der Niveauflasche beim Atmosphärendruck ab (d). Wir wissen also, wieviel Gas nach II hinübergetreten ist. In I absorbiert man $H_2S + CO_2$, wie früher das CO_2 allein, durch Ätznatron und liest ab (e). In II liest man das darin gebliebene Volumen Jodlösung (f) ab (das wie oben abgelassene zählt ja für die Titration nicht mit; wohl aber muß man, wie oben angegeben, beim Ablesen den unter dem Teilstrich 0 vorhandenen Raum mitzählen) und schüttelt, um den H_2S zu oxydieren. Sollte die Jodlösung ganz entfärbt werden, so saugt man, da ja jetzt teilweises Vakuum vorhanden ist, mehr Jodlösung ein. Nun läßt man

die teilweise verbrauchte Jodlösung aus H in einen Erlenmeyerkolben ablaufen, wäscht nach und ermittelt das zum Rücktitrieren nötige Volumen von $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung (g). Sollten sich Klumpen von Schwefel bilden, die Jod zurückhalten, so entfernt man sie mittels eines Eisendrahtes aus der Bürette, extrahiert das Jod durch Schwefelkohlenstoff, titriert das darin enthaltene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat und fügt diese Zahl zu g hinzu. Die Berechnung geschieht wie folgt. Wir haben vier Gasvolumina: 100 — b, d —b, e — d, 100 — d. Da (100 — d) = (100 — b) — (d — b), so braucht man nur die drei ersten Volumina auf 0^0 und 760 mm zu reduzieren. d — b ist das Volumen, in dem wir H_2S bestimmen; wir müssen hiervon das Volumen der oberen Kapillaren der beiden Büretten abziehen. Nach Abzug dieses Volumens und Reduktion auf Normalzustand erhalten wir die korrigierten Volumina, die wir weiterhin mit denselben Buchstaben bezeichnen, wie vorher die unkorrigierten. (d — b) ccm Gas haben also (f — g) ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung verbraucht; also braucht das Gesamtvolumen des aus a Gramm Substanz entwickelten Gases, nämlich (100 — b) ccm:

$$\frac{(100-b)\,(f-g)}{d-b}\ \text{ccm Jodlösung} = k\ \text{ccm}.$$

Nun entspricht

$$20\,000\ \text{ccm}\ ^1/_{10}\ \text{N.-Jodlösung} = 1\ \text{Mol.} = 34{,}086\ \text{g}\ H_2S$$

und

$$k\ \text{ccm}\ ^1/_{10}\ \text{N.-Jodlösung} = \frac{k \times 34{,}086}{20\,000}\ \text{g}\ H_2S$$

oder

$$\frac{k \times 22\,145}{20\,000}\ \text{ccm}\ H_2S = m.$$

(Die Zahl 22 145 bedeutet die ccm, welche ein Mol. H_2S wirklich einnimmt, also berechnet aus der beobachteten Dichte des H_2S = 1,5392 die allein hier in Frage kommen kann.) (100 — d) ccm Gas enthalten (e — d) ccm $CO_2 + H_2S$. Die aus a g Substanz im ganzen entwickelten (100 — b) ccm Gas enthalten

$$\frac{(e-d)\,(100-b)}{100-d} = l\ \text{ccm}\ CO_2 + H_2S.$$

Dieselben (100 — b) ccm Gas enthalten

$$\frac{k \times 22\,145}{20\,000} = m\ \text{ccm}\ H_2S.$$

Also enthalten (100 — b) ccm Gas, d. h. a g Substanz: (l — m) ccm CO_2 oder

$$\frac{(l-m)\ 1{,}9768}{1000}\ \text{g}\ CO_2$$

oder

$$\frac{(l - m)\ 1{,}9768 \times 106{,}00}{1000 \times 44}\ g\ Na_2CO_3.$$

k) Eine größere Probe der Rohsodalauge wird durch Einleiten von CO_2 carbonisiert, filtriert, zur Trockene verdampft und der Rückstand auf Alkalinität, Na_2SO_4 und Na Cl untersucht.

Ein Beispiel der damit anzustellenden Berechnung und der für die Praxis daraus folgenden Schlüsse findet sich in Lunges Sodaindustrie II, 571.

3. Carbonisierte Laugen

werden wie die Rohlaugen untersucht; außerdem bestimmt man darin schon gebildetes Bicarbonat. Am genauesten und zugleich am schnellsten wird Kohlensäure sowohl in den größten wie in den kleinsten Mengen durch die Methode von Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 229; 1906) bestimmt, welche S. 181 ff. ausführlich beschrieben ist. Wo man den dafür erforderlichen Apparat nicht besitzt, kann man die folgende Methode anwenden.

Annähernd genau, genügend für alle praktischen Zwecke, bestimmt man die Kohlensäure in carbonisierten Laugen durch Zusatz von Phenolphtalein und $^1/_5$ N.-Salzsäure in der Kälte bis zur Entfärbung mit den S. 93 erwähnten Vorsichtsmaßregeln, worauf man Methylorange zusetzt und bis zum Farbenumschlag mit Salzsäure austitriert. Wenn man für die erste Titration *a*, für die zweite *b* ccm $^1/_5$ N.-Salzsäure braucht, so zeigt b—a das als Bicarbonat, 2 a das als Na_2CO_3 vorhandene Natron, a + b das Gesamtnatron, woraus das Verhältnis von Bicarbonat zu Carbonat sich leicht berechnen läßt. Eine andere, etwas umständlichere Methode hat Lunge (Chem. Ind. **4**, 309; 1881) beschrieben. Für weitere Methoden der Bicarbonatbestimmung sei auf den Abschnitt „Bicarbonat" verwiesen.

Ebenso wie die carbonisierten Laugen werden die Mutterlaugen von der Kristallsodafabrikation geprüft.

4. Sodamutterlaugen.

In diesen, namentlich wenn sie von unearbonisierten Laugen stammen, kommen neben Schwefelnatrium auch erhebliche Mengen von Sulfit und Thiosulfat vor.

Zur qualitativen Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfit erhitzt man nach Gutmann (Zeitschr. f. anal. Chem. **46**, 485; 1907) mit Kaliumcyanid, säuert mit Salzsäure an und prüft mit Eisenchlorid auf Rhodanjon, das nach $Na_2S_2O_3 + K\,CN = Na_2SO_3 + K\,SC\,N$ enstanden ist.

Zum qualitativen Nachweis von Thiosulfat neben Sulfid und Sulfat digeriert man die schwach alkalische Lösung kurze Zeit

mit breiigem Cadmiumcarbonat, filtriert vom Cadmiumsulfid ab, fügt zum Filtrat überschüssige Kaliumcyanidlösung, kocht kurze Zeit, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure und Phenolphtalein bis zur schwach alkalischen Reaktion und setzt Baryumchlorid in geringem Überschuß zu; Sulfit und Sulfat werden gefällt, Rhodanat bleibt in Lösung. Man filtriert den Niederschlag, wäscht ihn aus und behandelt ihn mit Salzsäure. Löst er sich unter SO_2-Entwicklung klar auf, so war nur Sulfit vorhanden (entweder schon ursprünglich oder vom Thiosulfat herrührend); löst er sich nicht klar, so war auch Sulfat vorhanden. Das Filtrat von den Baryumsalzen enthält das Rhodanat, man säuert mit Salzsäure an und versetzt mit Eisenchloridlösung. Weston und Jeffreys (Chem. News **97**, 85; 1908) bedienen sich zum Nachweis der gleichen Körper des verschiedenen Verhaltens der Bleisalze in wäßriger und Natriumthiosulfatlösung, während Alexandrow (Zeitschr. f. anal. Chem. **48**, 31; 1908) die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze und das Verhalten von Silbersulfit und Silberthiosulfat heranzieht.

Treadwell (Qualitat. Analyse, 4. Aufl., S. 325) weist Sulfite neben Sulfiden und Salzen der Thioschwefelsäure auf folgende Weise nach: Durch Zusatz von Zinksulfat werden Sulfide als Zinksulfid gefällt. Das Filtrat hiervon wird mit Strontiumnitratlösung versetzt, über Nacht stehen gelassen und das Strontiumsulfit abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wird schweflige Säure frei, die durch Entfärbung von Jodlösung nachgewiesen wird. Im Filtrat vom Strontiumsulfit befindet sich das Thiosulfat, das durch Ausscheidung von Schwefel beim Ansäuern mit Salzsäure erkannt wird.

Nach Autenrieth und Windaus (Zeitschr. f. anal. Chem. **37**, 295; 1898) ist die Löslichkeit der Erdalkalisulfite und -thiosulfate aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Sulfit	Thiosulfat
Ca	1 : 800	1 : 2
Sr	1 : 30 000	1 : 3.7
Ba	1 : 46 000	1 : 480.

Browning und Howe (Chem. News **78**, 213; 1898) lösen 0,1 g der zu analysierenden Substanz in 10 ccm Wasser (oder mehr), setzen Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak bis zu schwacher, aber deutlich alkalischer Reaktion zu, dann Zinkacetat im Überschuß und filtrieren. Der Niederschlag wird nach dem Ansäuern auf Sulfid untersucht. Das Filtrat wird mit Essigsäure schwach übersättigt, Chlorbaryum zugesetzt und durch ein doppeltes Filter filtriert. Zum Filtrate setzt man Jodlösung bis zu deutlich gelber Färbung und nimmt diese mit Zinnchlorür und ein wenig Salzsäure fort. Wenn hierbei ein Niederschlag entsteht, so zeigt dieser das Sulfit. Das Filtrat wird in schwachem Überschuß mit Bromwasser versetzt, dessen Über-

schuß ebenfalls mit Zinnchlorür weggenommen wird. Der jetzt entstehende Niederschlag zeigt das ursprünglich vorhandene Thiosulfat an.

Zum qualitativen Nachweis von Sulfiten neben Thiosulfaten, Dithionaten, Trithionaten und Tetrathionaten benutzt Votoček (Ber. **40**, 414; 1907) die Beobachtung, daß Lösungen von normalen schwefligsauren Salzen sehr schnell, fast augenblicklich, verdünnte Lösungen zahlreicher Farbstoffe der Triphenylmethanreihe entfärben, während dies Dithionate, Trithionate, Tetrathionate, Bicarbonate, Sulfhydrate, Phosphate usw. nicht tun. Sulfide und Polysulfide müssen vor der Prüfung durch Zink- oder Cadmiumsalze entfernt werden. Zur Prüfung werden zu 2 oder 3 ccm der zu untersuchenden Lösung mehrere Tropfen einer Fuchsin-Malachitgrünlösung (3 Vol. Teile einer Lösung von 0.25 g Fuchsin in 1000 ccm Wasser und 1 Vol. Teil einer Lösung von 0.25 g Malachitgrün in 1000 ccm Wasser) allmählich zugefügt. Bei Anwesenheit von normalem Sulfit findet Entfärbung statt, die bei Zusatz von Acetaldehyd aufgehoben wird. Ist freies Alkali in der Lösung vorhanden, so muß es vor der Prüfung durch Kohlendioxyd in Bicarbonat umgewandelt werden. Saure Lösungen (Bisulfit) werden durch Zusatz von Bicarbonat abgestumpft. Über die qualitative Untersuchung von Lösungen, die beim Ansäuern Schwefel ausscheiden mit Hilfe des Fuchsin-Malachitgrün-Reagens, vgl. man das Original.

Wenn es sich um die quantitative Bestimmung des Sulfid-Schwefels für sich handelt, so geschieht diese meist durch Austreibung des H_2S mit Säuren und Absorption in verschiedenen Reagentien. Vgl. darüber die ausführlichen Mitteilungen von Marchlewski (Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 403; 1893) und Jannasch (Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 124, 134, 358; 1896).

Am besten bringt man die Substanz in einen Kolben, der mit einem bis nahe an den Boden reichenden Hahntrichter und Ableitungsrohr versehen ist; letzteres wird mit 1 oder 2 Zehnkugelröhren verbunden, die mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd (das frei von Schwefelsäure ist oder in dem der Gehalt an Schwefelsäure bekannt ist) gefüllt sind. Die Substanz wird, wenn fest, mit ausgekochtem Wasser bedeckt, durch einen schnellen Wasserstoffstrom die Luft aus dem ganzen Apparate ausgetrieben, durch den Hahntrichter verdünnte Salzsäure (1 + 1 ausgekochtes Wasser) allmählich zugesetzt, schließlich bis zum gelinden Sieden erhitzt und ¼ Stunde lang Wasserstoff durchgeleitet. Der Inhalt der Vorlagen wird zum Sieden erhitzt, um die Oxydation zu beendigen, mit Salzsäure angesäuert und der Schwefel als Baryumsulfat ausgefällt. Statt des ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyds kann man auch reine (schwefelsäurefreie) Natronlauge verwenden; man muß diese dann mit Bromwasser und Salzsäure versetzen und kochen, bis das Brom ausgetrieben ist, um allen Schwefel in Sulfat überzuführen. Der hier zu verwendende Wasserstoff muß mit einer alkalischen Bleilösung und dann mit Wasser gewaschen werden.

Man kann auch in das erste Kugelrohr $^1/_{10}$ N.-Jodlösung bringen, in das zweite dann zur Zurückhaltung des mitgerissenen Jods ebensoviel $^1/_{10}$ N.-Thiosulfats. Nach Beendigung des Versuches vereinigt man beide Flüssigkeiten, wobei dann das Thiosulfat im Überschuß sein wird, und ermittelt durch Titrieren des letzteren das nach der Reaktion $H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$ verschwundene Jod.

In allen diesen Fällen stören Carbonate nicht, wohl aber Sulfite und Thiosulfate, aus denen SO_2 mit übergehen würde.

Für die schnelle Bestimmung von Sulfid, Sulfat, Sulfit und Thiosulfat nebeneinander eignet sich folgendes, in Lunges früheren Mitteilungen über analytische Methoden der Sodafabrikation angegebenes, von Großmann (Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 79; 1889) in bequeme Formeln gebrachtes Verfahren.

a) In einer Probe der Lauge wird das schon fertig gebildete Sulfat bestimmt. Um während der Arbeit die Oxydation der niedrigeren Schwefelungsstufen zu vermeiden, verdrängt man die Luft im Fällungskolben durch Kohlendioxyd, erhitzt, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum.

b) Eine andere Probe wird mit Essigsäure angesäuert, mit luftfreiem Wasser verdünnt und mit Jod und Stärke auf blau titriert. Dies zeigt $Na_2S + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$ an.

c) Eine dritte Probe wird durch Cadmiumcarbonat von Sulfid befreit, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und mit Jod titriert. Der Unterschied c — b gibt die Menge des Na_2S an. Die in c gebrauchte Menge, ausgedrückt in Gramm von Jod, heiße = A und entspricht $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$. b — c zeigt also das Sulfid.

d) Eine vierte Probe wird durch Bromwasser oder Chlorkalklösung oxydiert (S. 512) und das Gesamtsulfat bestimmt; dann wird die dem Sulfat (a) und Sulfid (c — b) entsprechende Menge abgezogen; der Rest, in Gramm Na_2SO_4 ausgedrückt, heißt B; er entspricht wieder dem $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$. Dann ist vorhanden: (0,7418 B — 0,4147 A) Gramm von $Na_2S_2O_3$ und (0,6614 A — 0,2958) Gramm von Na_2SO_3.

Kalmann und Spüller (Dinglers Journ. **264**, 456; 1887) beschreiben folgendes Verfahren, wobei der Umstand benutzt wird, daß $BaSO_3$ so gut wie unlöslich, aber BaS_2O_3 in viel Wasser löslich ist.

a) In einem gemessenen Volumen der Lauge bestimmt man die Gesamtalkalität mit Normalsäure und Methylorange als Indikator. Der verbrauchten Säuremenge entspricht der Gehalt an Natriumcarbonat + Natriumsulfid + Natriumhydroxyd + der Hälfte des Natriumsulfites [1]).

b) In einem gleichen Volumen der Lauge wird nach vorhergegangenem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und Zugabe von Stärkekleister am besten mit einer $^1/_{10}$ N.-Jodlösung titriert. Der ver-

[1]) Weil gegen Methylorange Na_2SO_3 alkalisch, $NaHSO_3$ neutral reagiert (siehe S. 84).

brauchten Jodmenge entspricht der Gehalt an Natriumsulfid + Natriumsulfit + Natriumthiosulfat.

c) Aus einem doppelt so großen als dem in 1 und 2 verwendeten Volumen der Lauge fällt man mit alkalischer Zinklösung das Sulfid, bringt auf ein bestimmtes Maß, filtriert die Hälfte ab, säuert mit Essigsäure an und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärkekleister. Die verbrauchte Jodmenge entspricht dem Natriumsulfit und Natriumthiosulfat.

d) Ein 3—4 fach so großes Volumen der Lauge, als in 1 und 2 verwendet wurde, versetzt man mit Chlorbaryumlösung im Überschuß, füllt mit ausgekochtem Wasser auf ein bestimmtes Volumen auf, filtriert nach dem Absetzen des Niederschlages

α) $^1/_3$ bzw. $^1/_4$ ab und titriert mit Normalsäure. Die verbrauchte Säuremenge ist gleich dem Natronhydrat + dem Natriumsulfid;

β) säuert man ein neues Drittel bzw. Viertel des Filtrates mit Essigsäure an und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung. Die verbrauchte Jodmenge entspricht dem Gehalt an Natriumsulfid + Natriumthiosulfat.

Die Rechnung ist alsdann folgende:

$b - d\beta$	= A ccm	$^1/_{10}$N.-Jodlösung,	entsprechend dem	Na_2SO_3.
$b - c$	= B -	-	-	Na_2S.
$d\beta - (b - c)$	= C -	-	-	$Na_2S_2O_3$.
$d\alpha - {}^1/_{10}B$	= D -	Normalsäure,	-	NaOH.
$1 - (d\alpha + {}^1/_{20}A)$	= E -	-	-	Na_2CO_3.

Kalmann gibt auch folgende Methode zur Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat (Ber. **20**, 568; 1887). Bei der Reaktion $Na_2SO_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HJ$ wird Säure frei, bei $2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$ nicht. Man läßt also in ein gemessenes Volum Jodlösung von der zu untersuchenden Lösung so lange zufließen, bis eben Entfärbung eingetreten ist, versetzt dann mit Methylorange und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Lauge auf gelb. Die der verbrauchten Lauge äquivalente Jodmenge zeigt das Sulfit an, und die Differenz gegenüber dem Gesamtverbrauch von Jod das Thiosulfat. (Dies geht natürlich nur bei Abwesenheit von Carbonat an, oder nach dessen vorgängiger, nicht ganz leicht auszuführender Neutralisierung, vgl. S. 140).

Dobriner und Schranz (Zeitschr. f. angew. Chem. **9**, 455; 1896) machen die (selbstverständliche) Bemerkung, daß nur Na_2S neben NaSH, oder Na_2S neben NaOH, aber nicht alle drei Körper nebeneinander bestehen können, worauf bei der Aufstellung der Analysenresultate Rücksicht zu nehmen ist.

Autenrieth und Windaus (Zeitschr. f. anal. Chem. **37**, 291; 1898) trennen Sulfit und Thiosulfat durch Zusatz von Strontiumnitrat (s. S. 517), wodurch das Sulfit ausgefällt wird, während das Thiosulfat in Lösung bleibt. Nach Versuchen von Bruhns in Lunges Laboratorium gibt die Methode brauchbare, wenn auch nicht ganz genaue Resultate, und sie dürfte deshalb, da sie doch eine direkte Trennung ermöglicht, empfohlen werden.

Feld (Chem. Ind. **21**, 372; 1898) beschreibt folgendes (insbesondere für Erdalkalilaugen geeignetes) Verfahren zur Trennung aller verschiedenen Schwefelungsstufen: Der freie Schwefel (der in Laugen durch Thiosulfat oder Polysulfid gelöst sein kann) wird durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen und aus diesem durch Destillation isoliert. Darauf wird aus der Lauge der Schwefelwasserstoff durch Destillation mit Chlormagnesium und Kohlensäure (wobei die Reaktion ganz vollständig eintritt) ausgetrieben und in $^1/_{10}$ N.-Jodlösung aufgefangen. Man wendet dafür drei Vorlagen an, von denen zwei mit Jodlösung, die dritte zur Zurückhaltung des verflüchtigten Jods mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung beschickt sind. Der H_2S kann natürlich aus Monosulfid, Polysulfid oder Hydrosulfid herrühren. Der Polysulfidschwefel scheidet sich bei der Destillation mit Chlormagnesium aus und wird durch Extraktion des Destillationsrückstandes mit Schwefelkohlenstoff gewonnen. (Übrigens kann bei Gegenwart von Sulfit ein Teil des Polysulfidschwefels mit dem Sulfit zu Thiosulfat zusammentreten.) Der Rückstand wird mit überschüssigem Jod oxydiert, wodurch der als Schwefeleisen vorhandene Schwefel in Freiheit gesetzt und wiederum durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff bestimmt wird ($2\,FeS + 3\,H_2O + 6\,J = Fe_2O_3 + 2\,S + 6\,HJ$). In dem Rest von dieser Operation oder aber in einer frischen mit Jod oxydierten Probe, in der nun alles Thiosulfat als Tetrathionat enthalten sein muß, bestimmt man das Thiosulfat durch Destillation mit Aluminium und Salzsäure und Auffangen des quantitativ daraus gebildeten Schwefelwasserstoffs in Jodlösung wie oben. Natürlich werden hierbei anderweitig vorhandene Polythionsäuren mitbestimmt. Schweflige Säure wird durch Behandlung mit überschüssigem Quecksilberchlorid bestimmt, welches alle anderen Schwefelverbindungen zerlegt, aber das Sulfit unverändert läßt, das nun durch Destillation mit Salzsäure und Auffangen der SO_2 in Jodlösung nachgewiesen wird.

Gutmann (Zeitschr. f. anal. Chem. **46**, 485; 1907) versetzt zur quantitativen Bestimmung der Schwefelungsstufen mit aufgeschlämmten Cadmiumcarbonat, filtriert das Gemenge von Cadmiumcarbonat und Cadmiumsulfid ab, behandelt es mit Bromsalzsäure oder rauchender Salpetersäure und bestimmt die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat. Das Filtrat vom Cadmiumsulfid bringt man mit den Waschwässern in einen Meßkolben, füllt bis zur Marke auf und behandelt 1. eine abgemessene Menge davon mit Brom und fällt mit Chlorbaryum. Das Baryumsulfat gibt das Thiosulfat an. Man destilliert 2. eine andere abgemessene Menge mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrom und leitet das entstandene Schwefeldioxyd in eine Jod-Jodkaliumlösung. Das nach der Fällung mit Baryumchlorid entstandene Baryumsulfat stammt vom Sulfit und von der Hälfte des Schwefels des Thiosulfats. 3. In einer dritten abgemessenen Menge bestimmt man das Thiosulfat mit Cyankalium als Rhodanat nach $Na_2S_2O_3 + KCN = Na_2SO_3 + KCNS$ (Pechmann und Manck, Ber. **28**, 2374; 1895). Zu 50 ccm einer annähernd $^1/_{10}$ N.-Lösung (auf Thiosulfat

bezogen) fügt man etwa 1 g chlorfreies Cyankalium und 2 ccm chlorfreie 15 proz. Natronlauge, erhitzt ½ Stunde im Wasserbade, spült nach dem Erkalten in einen Meßkolben von 100 ccm, titriert in mindestens 20 ccm dieser Lösung nach Liebig das Cyan mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung, fügt hierauf $^1/_{10}$ N.-Silberlösung in bekanntem Überschuß hinzu, säuert mit Salpetersäure an, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und mißt in einem abgemessenen Teile des Filtrates die überschüssige Silberlösung mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung nach Volhard zurück. Es entsprechen 1000 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung $^1/_{10}$ Gramm-Mol. Thiosulfat. Halogenide dürfen bei dieser Bestimmung nicht anwesend sein.

Dhuique-Mayer (Rev. gén. de Chim. pure et appl. **11**, 273; 1908; Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1124) geht zur Bestimmung eines Gemisches von Sulfiden, Sulfhydraten, Polysulfiden und Thiosulfaten in folgender Weise vor: 10 ccm der zu untersuchenden Lösung werden auf 100 ccm verdünnt, 10 ccm dieser Lösung mit Wasser auf ca. 200 ccm gebracht, einige Tropfen Phenolphtalein zugefügt und mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure austitriert (A); man fügt nun einige Tropfen Stärkelösung zu und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung bis zur Blaufärbung (J). Endlich entfärbt man mit einem möglichst kleinen Tropfen der verdünnten Lösung und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Na O H bis zur Rosafärbung des Indikators (R). Man verdünnt weitere 10 ccm, fügt 2 g Bleicarbonat zu, schüttelt, filtriert, wäscht und titriert mit Jodlösung; Sulfide, Sulfhydrate, Polysulfide sind entfernt worden, der neue Jodtiter (H) bezieht sich auf Thiosulfate. Es sind nun A = Sulfide: R = Na S H total; R — A = wirkliches Na S H; J — 2 R = Polysulfid + Thiosulfat, H = Thiosulfat; (J — 2 R) — H = Polysulfid. Die Koeffizienten für die Berechnung sind die Zehntel der Molekulargewichte; bei Polysulfiden teilt man den Titer durch 2 und drückt sie als Na_2S_2 aus. Ist z. B. A = 3.5; J = 128.8; R = 64.1; H = 0 so ist Na_2S 3.5 × 7.8 = 27.3 g im l; Na S H = (64.1 — 3.5) × 5.6 = 339 g im l; $Na_2S_2 = \frac{(128.8 - 128.2) \times 11}{2} = 3.3$ g im l.

Nach Huber (Chem.-Ztg. **29**, 1227; 1905) ist die Benzidinmethode von W. J. Müller (S. 333) zur direkten titrimetrischen Bestimmung von Sulfaten neben Thiosulfaten, Sulfiten und Sulfiden unbrauchbar, da auch diese Verbindungen mit Benzidinchlorhydrat reagieren. Auch auf indirektem Wege sind brauchbare Resultate nicht zu erhalten.

Folgende Methode ist von Lunge und Smith ausgearbeitet worden (Chem. Ind. **6**, 301; 1883). Man bestimmt das Sulfat durch Verdrängung der Luft im Fällungskolben mittels CO_2 (zur Verhütung von Oxydation), Erhitzen, Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum. In einer zweiten Probe bestimmt man den Verbrauch von $^1/_{10}$ N.-Jodlösung nach Verdünnung mit luftfreiem Wasser und Ansäuern mit Essigsäure. Eine dritte, viermal so große Probe wird zur Entfernung des Sulfids mit Zinkacetat oder Cadmiumcarbonat versetzt, auf ein bestimmtes Maß gebracht, absetzen gelassen und je ein Viertel davon zu

folgenden Bestimmungen gebraucht: 1. Verbrauch von $^1/_{10}$ N.-Jodlösung = M. 2. Versetzen mit Permanganat vom Wirkungswerte W (entsprechend der aus der Gleichung: $3\,Na_2S_2O_3 + 8\,K\,Mn\,O_4 + H_2O = 3\,Na_2SO_4 + 3\,K_2SO_4 + 8\,Mn\,O_2 + 2\,K\,OH$ entsprechenden Menge) in großem Überschusse, ohne Ansäuern, in der Art, daß man die Lösung in das Permanganat einlaufen läßt, dann saure Eisenvitriollösung zusetzt und mit Permanganat zurücktitriert. Die wirklich verbrauchte Menge desselben nennt man N. Nennen wir nun den Thiosulfat-Schwefel S, den Sulfitschwefel s, so ist:

$$S = {}^1/_7\,(8\,WN - 0{,}0064\,M)$$
$$s = 2\,WN - 2\,S.$$

Durch Abziehen des Betrages M vom Resultate der ursprünglichen Jodtitrierung findet man den Betrag des Sulfids.

Dieses Verfahren ist später von Lunge und Segaller nachgeprüft worden (Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 221; 1900). Es gibt dieselben Resultate wie dasjenige von Richardson und Aykroyd (beschrieben ebenda, **15**, 171; 1896), die infolge von unrichtiger Manipulation obiges Verfahren irrigerweise ungenau fanden. Sie bestimmen das Sulfat durch Zusatz von Weinsäure und kalte Fällung mit Chlorbaryum; eine andere Probe versetzen sie, wie Kalman, S. 520, mit Jodlösung und titrieren die dabei durch das Sulfit erzeugte freie Säure mit Methylorange. Der Sulfidschwefel wird wie gewöhnlich bestimmt.

Angesichts der namentlich von Dobbin (s. u.) hervorgehobenen Verhältnisse muß man allerdings alle früheren Methoden zur Trennung der verschiedenen Schwefelverbindungen für von zweifelhafter Genauigkeit erklären.

Dupré und Korn (Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 225; 1902) wollen Natriumsulfit durch Kochen mit Essigsäure, Natriumacetat und Kaliumchlorat zerlegen, wobei Thiosulfat unverändert bleibe. Bei der Nachprüfung in Lunges Laboratorium genau nach ihren Vorschriften wurden keine brauchbaren Resultate erhalten.

Eine sehr eingehende Zusammenstellung der vielen früheren Arbeiten über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Thiosulfat, mit eigenen neuen Versuchen, ist von Dobbin gemacht worden (Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 212; 1901). Seine Schlüsse sind folgende. Wenn neutrale Lösungen von Thiosulfaten mit Kaliumpermanganat in der Kälte reagieren, so entsteht ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag von veränderlicher Zusammensetzung und eine neutrale Lösung. Die Menge von Permanganat, die man zu einer bestimmten Menge von Thiosulfatlösung zusetzen muß, um eine bleibende Rötung zu erzeugen, ist geringer als die, welche nach der Theorie zur Oxydation des Thiosulfats in Sulfat unter der Annahme der Reduktion zu $Mn\,O_2$ erforderlich ist. Der braune Niederschlag enthält nämlich immer noch niedrigere Oxydationsstufen des Mangans, aber in veränderlichen Mengen, wie auch Spuren von Schwefelverbindungen. Die von diesem Niederschlag getrennte Lösung enthält neben Sulfat immer etwas Tetrathionat, das selbst bei längerem

Kochen mit Permanganat nicht in Sulfat übergeht; andere Schwefelverbindungen außer diesen beiden sind nicht nachzuweisen.

Dobbin weist ferner auf die schon früher erwähnte, aber häufig übersehene Tatsache hin, daß Baryumsulfat in Thiosulfatlösungen etwas löslich ist, was die Bestimmung von Sulfat neben Thiosulfat ungenau macht.

Jedenfalls wird in den Soda-Mutterlaugen daneben auch der gesamte oxydierbare Schwefel und der Gesamtschwefel bestimmt, wie S. 525 angegeben.

5. Auslaugerückstand.

Unter allen Umständen muß dieser darauf untersucht werden, ob die Laugereiarbeit richtig geführt worden ist. Schon die äußere Besichtigung kann hierüber einigen Aufschluß geben.

Ein gut ausgelaugter Sodarückstand ist schon äußerlich so gut als solcher zu erkennen, daß die Analyse nur sehr selten ein abweichendes Resultat gibt. Er stellt eine gleichmäßige, weder schlammige noch zu grobkörnige Masse von blaugrauer bis schwarzgrauer Farbe dar; es kommen nur ganz wenige Stückchen von mehr als Erbsengröße in ihm vor, die meisten Körner sind unter dieser Größe. Auch die größeren Körner lassen sich leicht zerdrücken. Wenn aber in einem Sodarückstande gröbere, besonders harte Stücke vorkommen, von Haselnußgröße und darüber, dann ist er schlecht ausgelaugt, und man erleidet einen bedeutenden Verlust an Soda.

Jedenfalls muß aber auch eine chemische Untersuchung des Rückstandes stattfinden. Wenn er nicht zur Schwefelwiedergewinnung benutzt werden soll, so wird man sich meist mit der Bestimmung des nutzbaren Natrons (a) begnügen, wozu von Zeit zu Zeit diejenige des Gesamtnatrons (b) kommen sollte. Für die Zwecke der Schwefelregeneration müssen dann die weiteren Bestimmungen hinzukommen und zwar c und d (oxydierbarer und Gesamtschwefel) in allen Fällen, während je nach dem angewendeten System die Betriebsanalysen ganz verschiedene sein müssen.

a) Der unoxydierte Sodarückstand.

Man nimmt vom Sodarückstand ein möglichst genaues Durchschnittsmuster. Man zieht täglich je eine oder zwei Proben von dem an demselben Tage frisch auf die Halden abgelagerten Sodarückstand und bringt sie sofort in eine große, mit eingeschliffenem Stöpsel und weiter Öffnung versehene Flasche. Würde man die Probe — wie dies früher üblich war — in einer Kiste an der Luft stehen und trocknen lassen (wobei man dann die Analysenresultate auf „lufttrocknen Sodarückstand“ bezog), so würde die Zusammensetzung infolge eintretender Oxydation sich wesentlich ändern. Man analysiert also den Sodarückstand stets in feuchtem Zustande, nimmt hierbei rund einen Wasser-

gehalt von 40 Proz. an (bestimmt event. das Wasser durch direkten Versuch) und bezieht die analytischen Resultate auf feuchte Substanz. Man bestimmt nutzbares Natron, Gesamtnatron, Gesamtschwefel und oxydierbaren Schwefel.

1. Nutzbares Natron. Frühere Arbeiten von Lunge über diesen Gegenstand (Chem. Ind. **4**. 372; 1881; vgl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 571; 1890) sind jetzt veraltet. Am meisten empfiehlt sich die Abänderung der Lungeschen Methode von Watson (Journ. Soc. Chem. Ind. **9**, 1107; 1890).

20 g Sodarückstand werden mit 150—200 ccm warmem Wasser übergossen, gut umgerührt und 1 Stunde lang stehen gelassen; hierauf wird die klare Flüssigkeit abgelassen und in dieselbe 5 Minuten lang Kohlendioxyd eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich bei dem Einleiten sofort, klärt sich aber wieder unter Bildung von Bicarbonat und fängt an, Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Dies ist ein Zeichen, daß sämtlicher Kalk in Carbonat verwandelt ist. Hierauf wird bis zur Hälfte oder mehr eingedampft, das Calciumcarbonat abfiltriert und das Filtrat unter Zusatz von Methylorange titriert. Das Filtrat enthält zwar Kalk, aber nur in Form von Sulfaten oder anderen neutralen Verbindungen, welche kaum nennenswerten Einfluß ausüben. Watson fand nach dieser Methode als Jahresdurchschnitt nur 0,025 Proz. löslicher Soda im Sodarückstande.

2. Gesamtnatron (einschließlich der unlöslichen Natronsalze, nach Lunge). Man erhitzt 17,71 g Sodarückstand in einer Porzellan- oder Eisenschale mit Schwefelsäure von 50° Bé., bis er vollständig aufgeschlossen und in einen steifen Brei verwandelt ist, dampft diesen ab, erhitzt bis zur Vertreibung aller freien Schwefelsäure, setzt heißes Wasser zu, kratzt den Schaleninhalt mit einem Holzspatel aus und bringt ihn in einen 250 ccm-Zylinder. Hier setzt man zur Neutralisierung eines etwaigen Restes von Säure und zur Fällung von Magnesia etwas reine Kalkmilch zu (erhalten aus gewöhnlichem Kalkhydrat durch Abgießen der ersten, alkalihaltigen Wasser), füllt bis zur Marke, läßt absitzen, pipettiert 50 ccm der klaren Lösung ab, setzt 10 ccm gesättigtes Barytwasser zu, gießt die Mischung durch ein trockenes Filter, nimmt 50 ccm des Filtrates, fällt allen Baryt durch Einleiten von Kohlendioxyd und Kochen, filtriert und titriert das Filtrat mit Normalsalzsäure. Jedes Kubikzentimeter derselben zeigt bei obiger Menge (mit Einrechnung von deren Volumen) 1 Proz. Na_2O im Sodarückstande.

3. Gesamtschwefel. 2 g Sodarückstand werden mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure versetzt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydieren; man muß überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtriert man und fällt das Filtrat mit Chlorbaryum.

4. Oxydierbarer Schwefel. Man muß dafür zunächst den als Schwefelsäure bereits vorhandenen Schwefel bestimmen, 2 g des Sodarückstandes kocht man mit Salzsäure, filtriert, wäscht mit ver-

dünnter Salzsäure aus, neutralisiert das Filtrat mit chemisch reiner Soda nicht ganz vollständig und fällt mit Chlorbaryum.

Zieht man von dem unter 3) gefundenen Gesamtschwefel den unter 4) erhaltenen Schwefel ab, so erhält man als Differenz den oxydierbaren Schwefel.

b) Schwefelregenerationsverfahren von Chance-Claus.[1])

1. Bestimmung des Sulfidschwefels im Sodarückstande. Man benutzt einen Kolben mit Hahntrichter und Glasrohr, das letzte verbunden mit einem Absorptionsapparat, z. B. Fig. 140, S. 416, welcher mit Kalilauge gefüllt und am besten mit einem Aspirator verbunden ist. In den Kolben gibt man etwa 2 g Sodarückstand und etwas Wasser und läßt aus dem Hahntrichter Salzsäure, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, allmählich einlaufen, bis die Zersetzung beendigt ist. Man kocht zur Austreibung allen Gases, wobei viel Wasser in den Kugeln des Absorptionsapparates verdichtet wird. Wenn etwa $^2/_3$ der Kugeln siedend heiß geworden sind, öffnet man den Trichterhahn, läßt den Apparat abkühlen, bringt den Inhalt des Absorptionsapparates in eine $^1/_2$ Literflasche, füllt zur Marke auf und entnimmt einen aliquoten Teil davon, den man mit ziemlich viel gut ausgekochtem Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisiert und mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung titriert, wovon jedes ccm = 0,001604 g S. Vgl. über Sulfidschwefel-Bestimmung auch S. 518.

2. Sulfidschwefel im carbonisierten Rückstand. Man verwendet etwa 6 g zurAnalyse, welche wie in Nr. 1 vorgenommen wird.

3. Sulfidschwefel + CO_2 im Sodarückstand. Wird am besten nach der Methode von Lunge und Rittener (S. 180) bestimmt, in dem man $CO_2 + H_2S$ zusammen absorbiert und den nach 1. ermittelten Schwefelwasserstoff in Abzug bringt.

4. Sulfidschwefel in Lösungen von Schwefelcalcium oder Schwefelnatrium. Man verdünnt 10 ccm auf 250, entnimmt einen aliquoten Teil, verdünnt stark mit luftfreiem Wasser, säuert mit Essigsäure an und titriert wie in Nr. 1. Bei Gegenwart von Thiosulfat bestimmt man dies wie in Nr. 5 und zieht es ab. Bei Gegenwart von Polysulfid zeigt diese Methode nicht den durch Säuren ausfällbaren, sondern nur den als H_2S ausscheidbaren Schwefel an.

5. Natron, Kalk und Thiosulfat in Schwefellaugen. In 5 ccm der Lauge bestimmt man die Gesamt-Alkalinität (Ca O + Na_2 O) durch Titrieren mit Salzsäure und Methylorange.

[1]) Vgl. außer Lunge und Berl, „Taschenbuch" auch Zeitschr. f. angew. Chem. 3, 573; 1890; Beschreibung des Verfahrens selbst in Lunges Sodaindustrie 3. Aufl. II, 802 ff.

Das Mondsche Schwefelregenerationsverfahren wird jetzt nirgends mehr ausgeübt, weshalb die noch in der 4. Aufl. beschriebenen Prüfungsmethoden für dasselbe hier fortgelassen sind.

In eine andere Probe von 50 ccm leitet man CO_2 bis zur Austreibung alles H_2S (angezeigt durch Bleipapier), kocht zur Zersetzung von Calciumbicarbonat, verdünnt auf 500 ccm, läßt absitzen, entnimmt 50 ccm des klaren Anteils und titriert wiederum, wobei man nur Na_2O findet, während CaO durch den Unterschied gegenüber der ersten Titrierung angezeigt wird.

Eine andere Probe der carbonisierten Flüssigkeit titriert man mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung auf Thiosulfat; 1 ccm der Jodlösung = 0,006414 g Schwefel als $Na_2S_2O_3$.

Die Trennung der verschiedenen Schwefelverbindungen ist S. 519ff. genauer behandelt.

6. Kalkofengase. Man bestimmt CO_2 in irgendeiner Gasbürette (z. B. S. 247) oder im Orsatapparat (Fig. 91, S. 253), wobei zugleich der Sauerstoff bestimmt werden kann (s. a. Jurisch, Chem.-Ztg. **30**, 720; 1906).

7. Gas aus dem Gasometer. Wird nach Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1849; 1906; s. a. S. 180) zweckmäßig in der Weise bestimmt, daß man das Gas durch zwei hintereinandergeschaltete Bunte-Büretten I und II durchstreichen läßt und sie damit füllt. In I bestimmt man $CO_2 + H_2S$ zusammen unter Anwendung der Niveauflasche. In II, die ganz mit Gas erfüllt ist (ihr Gesamtvolum einschließlich des ungeteilten Raumes ist ja bekannt), läßt man durch den oberen Trichter $^1/_{10}$ N.-Jodlösung einfließen, schüttelt, läßt mehr einfließen, bis Jod im Überschuß ist, liest das in der Bürette enthaltene Volumen Lösung ab und titriert mit Thiosulfat zurück. Da 20 000 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung bei Zimmertemperatur mehr als 23 000 ccm H_2S entsprechen, so wird das entstehende Vakuum stets hinreichen, um genügend Jodlösung eintreten zu lassen (Berechnung s. S. 515).

Schwefelwasserstoff kann auch für sich in einer weithalsigen Flasche von genau bekanntem Inhalt (etwa 500 ccm) mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen bestimmt werden. Ein Glasrohr geht fast auf den Boden, ein anderes endet dicht unter dem Kork; beide sind außen mit Hähnen versehen. Man läßt Gas bis zur vollständigen Verdrängung der Luft hindurchstreichen, läßt durch einen der Hähne 20 oder 25 ccm Normalnatronlauge einlaufen, schüttelt gut um, bringt die Lauge in eine Meßflasche, spült nach und füllt zur Marke auf. Ein aliquoter Teil davon wird mit luftfreiem Wasser stark verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit Jod titriert. Am besten verwendet man eine Lösung von 11,463 g Jod im Liter, welche pro ccm 1 ccm H_2S von 0° und 760 mm anzeigt. Um auch das angewendete Gas auf diese Normalien zu reduzieren, stellt man in einem Gasvolumeter (S. 166) die Röhren *B* und *C* so, daß die Quecksilberkuppen in eine Ebene fallen, liest den Stand in *B* ab und dividiert mit dieser Zahl in den Kubikinhalt der angewendeten Probeflasche mal 100.

Über Analyse von Schwefelwasserstoff-Luftgemischen vgl. S. 241 Nr. 5 und Haber, S. 279.

8. Austrittsgase aus den Claus-Öfen. Sie enthalten kleine Mengen von SO_2 und H_2S. Zum qualitativen Nachweis von Schwefeldioxyd neben Schwefelwasserstoff empfiehlt Votoček (Ber. **40**, 414; 1907) sein Fuchsin-Malachitgrün-Reagens (s. S. 518). Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine U-Röhre mit heißer Cadmiumsulfatlösung, dann durch eine U-Röhre mit der Fuchsin-Malachitgrünlösung, der etwas Natriumbicarbonat zugesetzt ist. Wird das Reagens entfärbt und nimmt es mit Acetaldehyd eine violette Färbung an so erweist dies die Anwesenheit von Schwefeldioxyd.

Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bilden beide beim Durchtritt durch Jodlösung 2 HJ für je 1 S; aber während H_2S die Acidität nicht weiter vermehrt, bildet SO_2 außerdem ein Äquivalent an H_2SO_4. Man mißt also $SO_2 + H_2S$ durch das in HJ verwandelte J, und SO_2 für sich durch die nach Neutralisation des HJ übrig bleibende Acidität. Da aber beim Durchleiten der großen Gasmenge durch die Jodlösung etwas Jod verflüchtigt wird, muß man noch Natronlauge oder besser Thiosulfatlösung einschalten. Man aspiriert ein oder mehrere Liter des Gases durch 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung, enthalten in einem Vielkugelapparat Fig. 140, S. 416, gefolgt von einem ebensolchen, mit 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung beschickten Apparate. Nach Beendigung der Operation entleert man beide Apparate in ein Becherglas und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke auf blau; die verbrauchte Zahl ccm (= n) multipliziert mit 0,001604 gibt den als SO_2 und H_2S zusammen vorhandenen Schwefel. Man zerstört nun die blaue Farbe durch einen Tropfen Thiosulfat, setzt Methylorange zu und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Natron bis zum Verschwinden der Rotfärbung; man brauche davon m ccm. $(m - n) \times 0{,}001604$ g gibt den als SO_2 vorhandenen Schwefel an.

Natriumsulfid (Schwefelnatrium).

(S. a. Post-Neumann, Chem.-Techn. Analyse, Bd. I, 967.)

Von der Rohschmelze werden 20 g im Liter aufgelöst filtriert, 10 ccm des Filtrats mit Essigsäure schwach angesäuert und mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung entspricht 0,003904 g Na_2S. Von der fertigen Lauge werden 50 ccm mit Wasser auf 1000 ccm gebracht, hiervon 10 ccm wie oben nach dem Ansäuern mit Jodlösung titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung = 0,01201 g $Na_2S \cdot 9\,H_2O$. Der ausgelaugte Rückstand wird ebenfalls mit Jodlösung titriert.

Das Schwefelnatrium kommt als krystallisiertes Produkt $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ (enthaltend 32,50 Proz. Na_2S) oder geschmolzen mit ca. 60 Proz. Na_2S in den Handel. Die Verunreinigungen bestehen aus Wasser, Natriumthiosulfat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat und Sulfat, Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde und Kalk. Man löst 10 g in einem Liter, filtriert den unlöslichen Rückstand (Fe S) ab, löst ihn in Salzsäure und titriert nach der Reduktion mit Zink mit

$^1/_2$ N.-Permanganat das Eisen. Im Filtrate bestimmt man a) nach erfolgter Carbonatation von 100 ccm durch Titration mit $^1/_2$ N.-Salzsäure $Na_2CO_3 + Na_2S$. In einer anderen Probe b) bestimmt man durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung das Na_2S, das als Na_2CO_3 umgerechnet von a) abgezogen wird, wodurch man die ursprünglich vorhandene Soda ermittelt. c) Ein dritter Teil des Filtrats wird mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und die Sulfate mit Baryumchlorid bestimmt. Wird hiervon das nach b) ermittelte Na_2S (als Na_2SO_4 berechnet) abgezogen, so erhält man das ursprünglich vorhandene Natriumsulfat.

Natrium sulfuratum puriss. cryst. sollte nach Merck sich leicht und klar in Wasser lösen und mindestens 97 % $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ enthalten.

Man prüft auf Ammonsalze, indem man 3 g in 20 ccm Wasser löst und mit Natronlauge erwärmt. Es darf kein durch Lackmuspapier nachweisbares Ammoniak beim Erwärmen entweichen.

Sulfit und Thiosulfat (Merck). Man versetzt die Lösung von 1 g Natriumsulfid in 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 3 g kristallisiertem Zinksulfat in 150 ccm Wasser und filtriert nach tüchtigem Schütteln und halbstündigem Stehen. 50 ccm des Filtrates werden mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke titriert. Bis zum Eintritt der Bläuung soll nicht mehr als 0,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung verbraucht werden.

Natriumthiosulfat.

(Unterschwefligsaures Natron, Antichlor.)

Es kommt im krystallisierten Zustande als $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ mit einem Gehalte von 96—98 Proz. in den Handel. Als Verunreinigungen kommen Carbonat, Sulfat, Sulfit, Sulfid und Kalk in Betracht.

Zur Gehaltsbestimmung löst man 10 g in einem Liter und titriert je 100 ccm nach der Methode von Lunge und Smith (S. 522) und ermittelt hierdurch den Gehalt an Sulfat, Sulfid, Sulfit und Thiosulfat. In den meisten Fällen genügt die Angabe des Gehaltes an $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ nur aus dem Jodtiter berechnet. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung = 0,02482 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$.

Natrium hyposulfurosum puriss. wird nach Merck in folgender Weise geprüft.

a) Carbonat, Sulfat, Sulfit: 3 g werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung (ca. 120 ccm) versetzt, bis die Flüssigkeit schwach gefärbt ist; nach Zusatz von Baryumchloridlösung soll keine Trübung eintreten.

b) Freies Alkali: Die Lösung von 1 g Natriumthiosulfat in 10 ccm Wasser soll durch Phenolphtalein nicht gerötet werden.

c) Natriumsulfid (besonders für photographische Zwecke schädlich): Die Lösung von 1 g in 10 ccm Wasser soll durch Zinksulfat-

lösung nicht verändert werden. (Andere genaue Proben werden mit Bleiacetatpapier oder mit Nitroprussidnatrium vorgenommen.)

d) Kalk: Die Lösung von 1 g in 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von Ammoniaklösung durch Ammonoxalatlösung nicht getrübt werden.

II. Ammoniaksodafabrikation.

A. Rohstoffe.

1. Steinsalz und Sole, vgl. S. 482 ff.

2. Gaswasser, schwefelsaures Ammoniak, andere Ammoniaksalze (Ausführliches s. Bd. III: „Gasfabrikation, Ammoniak", Lunge-Köhler, „Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks", Bd. II, 88; Mayer und Hempel, Journ. f. Gasbel. **51**, 381; 1908.)

a) Gaswasser.

Das Gaswasser enthält das NH_3 hauptsächlich als Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium, welche durch bloßes Kochen ohne Zusatz von Kalk oder Natron ausgetrieben werden, und in denen das NH_3 auf alkalimetrischem Wege bestimmt werden kann (flüchtiges Ammoniak). Daneben kommt aber stets auch etwas nicht durch bloßes Kochen austreibbares und nicht alkalimetrisch bestimmbares NH_3 als Chlorid, Rhodanid, Sulfit, Thiosulfat, Ferrocyanid usw. vor (fixes Ammoniak).

Für technische Zwecke genügen folgende Bestimmungen:

1. Spezifisches Gewicht (Grädigkeit) wird stets in Baumé-Graden angegeben, die aber keinerlei brauchbare Anzeige für den Ammoniakgehalt geben.

2. Flüchtiges Ammoniak (d. h. schwach gebundenes und freies). Man läßt 10 ccm des Gaswassers in ein Becherglas fließen, das mit 250 ccm Wasser und 2 Tropfen Methylorangelösung (1 : 1000) beschickt ist und titriert sofort unter Umrühren mit N.-Salzsäure, zuletzt mit Vorsicht, da der Indikator durch H_2S zerstört wird (in welchem Falle man einen weiteren Tropfen davon zusetzt). 1 ccm N.-Salzsäure = 0,017034 g NH_3.

3. Gesamt-Ammoniak. Man bringt 20 ccm Gaswasser mit 20 ccm Wasser in einen ½ Liter-Kolben und 30 ccm Normalsäure, die man etwas verdünnt, in die Vorlage (S. 380). Durch einen Hahntrichter läßt man 3 ccm konz. Natronlauge in den Destillationskolben fließen, destilliert, und titriert nach beendeter Destillation, d. h. nachdem ca. die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, die nicht verbrauchte Normalsäure mit Normallauge zurück.

4. Gesamt-Schwefel. Man versetzt 100 ccm Gaswasser mit Bromwasser, bis dessen Farbe und Geruch einen deutlichen Überschuß anzeigen, säuert mit reiner Salzsäure an, kocht bis zur Austreibung

Tabelle der spezifischen Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15°
nach Lunge und Wiernik (Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 181; 1889).

Spez. Gewicht bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gewichtes für ± 1°	Spez. Gewicht bei 15°	Proz. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spez. Gewichtes für ± 1°
1.000	0.00	0.0	0.00018	0.940	15.63	146.9	0.00039
0.998	0.45	4.5	0.00018	0.938	16.22	152.1	0.00040
0.996	0.91	9.1	0.00019	0.936	16.82	157.4	0.00041
0.994	1.37	13.6	0.00019	0.934	17.42	162.7	0.00041
0.992	1.84	18.2	0.00020	0.932	18.03	168.1	0.00042
0.990	2.31	22.9	0.00020	0.930	18.64	173.4	0.00042
0.988	2.80	27.7	0.00021	0.928	19.25	178.6	0.00043
0.986	3.30	32.5	0.00021	0.926	19.87	184.2	0.00044
0.984	3.80	37.4	0.00022	0.924	20.49	189.3	0.00045
0.982	4.30	42.2	0.00022	0.922	21.12	194.7	0.00046
0.980	4.80	47.0	0.00023	0.920	21.75	200.1	0.00047
0.978	5.30	51.8	0.00023	0.918	22.39	205.6	0.00048
0.976	5.80	56.6	0.00024	0.916	23.03	210.9	0.00049
0.974	6.30	61.4	0.00024	0.914	23.68	216.3	0.00050
0.972	6.80	66.1	0.00025	0.912	24.33	221.9	0.00051
0.970	7.31	70.9	0.00025	0.910	24.99	227.4	0.00052
0.968	7.82	75.7	0.00026	0.908	25.65	232.9	0.00053
0.966	8.33	80.5	0.00026	0.906	26.31	238.3	0.00054
0.964	8.84	85.2	0.00027	0.904	26.98	243.9	0.00055
0.962	9.35	89.9	0.00028	0.902	27.65	249.4	0.00056
0.960	9.91	95.1	0.00029	0.900	28.33	255.0	0.00057
0.958	10.47	100.3	0.00030	0.898	29.01	260.5	0.00058
0.956	11.03	105.4	0.00031	0.896	29.69	266.0	0.00059
0.954	11.60	110.7	0.00032	0.894	30.37	271.5	0.00060
0.952	12.17	115.9	0.00033	0.892	31.05	277.0	0.00060
0.950	12.74	121.0	0.00034	0.890	31.75	282.6	0.00061
0.948	13.31	126.2	0.00035	0.888	32.50	288.6	0.00062
0.946	13.88	131.3	0.00036	0.886	33.25	294.6	0.00063
0.944	14.46	136.5	0.00037	0.884	34.10	310.4	0.00064
0.942	15.04	141.7	0.00038	0.882	34.95	308.3	0.00065

alles Broms, filtriert nötigenfalls, neutralisiert nahezu, aber nicht ganz, mit reiner Soda und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum nach S. 325. Zuweilen will man wissen, wieviel Schwefelsäure im Gaswasser schon ursprünglich vorhanden war, was man durch Ansäuern einer Probe von nicht-oxydiertem Gaswasser und Fällen mit Chlorbaryum ermittelt.

5. Rhodanbestimmung (Feld, Journ. f. Gasbel. 46, 561; 1903): 10 g der Probe werden mit 50 ccm Wasser und 30 ccm 3 N.-Magnesiumchloridlösung gekocht, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr bemerkbar ist. Nunmehr fügt man ca. 1 g Magnesiumoxyd und 75 ccm kochende $^1/_{10}$ N.-Salzsäure hinzu, kocht wieder 10 bis 15 Minuten zur Zerstörung von Thiosulfat, läßt abkühlen, füllt auf 300 ccm auf und filtriert. 100 ccm Filtrat (= 5 g) werden mit Salzsäure über Aluminium destilliert. Hierbei verläuft folgender Vorgang: $3\,KCNS + 4\,Al + 18\,HCl = 3\,KCl + 4\,AlCl_3 + 3\,NH_4Cl + 3\,C + 3\,H_2S$. Der entstandene Schwefelwasserstoff wird mit Jod-

lösung titriert. Ein Destillierkolben wird mit 6 Aluminiumröllchen beschickt, die man sich aus 20 cm langen und $^1/_2$ cm breiten Aluminiumblechstreifen wickelt. An den Destillationsapparat (genauere Beschreibung l. c., S. 604) schaltet man zunächst eine wassergekühlte Vorlage, um überdestillierendes Wasser zu kondensieren, hierauf zwei Vorlagen, die mit gemessenen Mengen $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und je 2,5 ccm 4 N.-Salzsäure (zur Unschädlichmachung von übergehendem Cyanwasserstoff) beschickt sind und dann eine mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat gefüllte Vorlage. Man destilliert unter etwas vermindertem Druck und schaltet zu dessen Erzeugung eine 10-Litersaugflasche an das Apparatensystem. Man leitet zunächst zur Verdrängung von Luft ca. 2 l Kohlendioxyd durch den Apparat, erhitzt den Kolbeninhalt zum Sieden und läßt nun 20 ccm 4 N.-Salzsäure einfließen. Man erhitzt nun vorsichtig, um Übersteigen zu vermeiden, und wiederholt den Säurezusatz noch drei- bis viermal. Während der halbstündigen Destillation leitet man einen schwachen Kohlendioxydstrom durch die Apparatur. In der ersten Vorlage sich abscheidender graphitischer Kohlenstoff stört die Analyse nicht. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Jod, ohne die Säure abzustumpfen, mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung entspricht 0,002904 g CNS bzw. 0,003806 g NH_4CNS.

b) Ammonsulfat.

1. Ammoniakgehalt. Das sorgfältig gezogene Durchschnittsmuster wird ganz durchgerieben, vollständig durch ein Sieb von 7—8 Maschen pro Quadratzentimeter geschlagen und hiervon eine kleine Durchschnittsprobe genommen. Von der so vorbereiteten Probe werden aus einem verstopften Glase 17,034 g abgewogen, zu 500 ccm gelöst und davon 50 ccm unfiltriert, wie bei Gesamt-Ammoniakbestimmung S. 530 angegeben, destilliert. Jedes ccm der verbrauchten N.-Salzsäure entspricht 0,017034 g NH_3 = 1,00 Proz.

Tabelle über das spez. Gewicht der Lösungen von Ammonsulfat bei 15° C.
(Lunge und Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, 4. Aufl., S 111.)

Proz.	Spez.Gew.	Proz.	Spez.Gew.	Proz.	Spez.Gew.	Proz.	Spez.Gew.
1	1.0057	14	1.0805	27	1.1554	40	1.2284
2	1.0115	15	1.0862	28	1.1612	41	1.2343
3	1.0172	16	1.0920	29	1.1670	42	1.2402
4	1.0230	17	1.0977	30	1.1724	43	1.2462
5	1.0287	18	1.1035	31	1.1780	44	1.2522
6	1.0345	19	1.1092	32	1.1836	45	1.2583
7	1.0403	20	1.1149	33	1.1892	46	1.2644
8	1.0460	21	1.1207	34	1.1948	47	1.2705
9	1.0518	22	1.1265	35	1.2004	48	1.2766
10	1.0575	23	1.1323	36	1.2060	49	1.2828
11	1.0632	24	1.1381	37	1.2116	50	1.2890
12	1.0690	25	1.1439	38	1.2172		
13	1.0747	26	1.1496	39	1.2228		

Tabelle über das spez. Gewicht der Lösungen von gewöhnlichem kohlensauren Ammon bei 15°.

(Lunge und Smith.)

Densimeter	Grade Baumé	Spez. Gewicht bei 15°	Prozent kohlens. Ammon	Veränderung des spez. Gewichts für ± 1°
0.5	0.7	1.005	1.66	0.0002
1	1.4	1.010	3.18	0.0002
1.5	2.1	1.015	4.60	0.0003
2	2.7	1.020	6.04	0.0003
2.5	3.4	1.025	7.49	0.0003
3	4.1	1.030	8.93	0.0004
3.5	4.7	1.035	10.35	0.0004
4	5.4	1.040	11.86	0.0004
4.5	6.0	1.045	13.36	0.0005
5	6.7	1.050	14.83	0.0005
5.5	7.4	1.055	16.16	0.0005
6	8.0	1.060	17.70	0.0005
6.5	8.7	1.065	19.18	0.0005
7	9.4	1.070	20.70	0.0005
7.5	10.0	1.075	22.25	0.0006
8	10.6	1.080	23.78	0.0006
8.5	11.2	1.085	25.31	0.0007
9	11.9	1.090	26.82	0.0007
9.5	12.4	1.095	28.33	0.0007
10	13.0	1.100	29.93	0.0007
10.5	13.6	1.105	31.77	0.0007
11	14.2	1.110	33.45	0.0007
11.5	14.9	1.115	35.08	0.0007
12	15.4	1.120	36.88	0.0007
12.5	16.0	1.125	38.71	0.0007
13	16.5	1.130	40.34	0.0007
13.5	17.1	1.135	42.20	0.0007
14	17.7	1.140	44.29	0.0007
14.1	17.9	1.1414	44.99	0.0007

Die Ammoniakbestimmung kann auch sehr zweckmäßig im Azotometer nach der Bromnatronmethode (S. 154) durchgeführt werden.

3. **Kalkstein,** vgl. S. 572.
4. **Gebrannter Kalk,** wie bei Chlorkalk (S. 573) zu untersuchen.
5. **Kohlen** } vgl. S. 290 ff. und 506.
6. **Koks** }

B. Betriebskontrolle.

Für Titrierzwecke verwendet man in vielen Fabriken eine Schwefelsäure, welche so eingestellt ist, daß 1 ccm Titriersäure bei Verwendung von 10 ccm zu untersuchender Flüssigkeit bzw. 10 g fester Substanz 1 Proz. Na_2CO_3 entspricht. Zum Zurücktitrieren dient eine auf die Säure eingestellte Lauge.

1. Ammoniakalische Sole.

a) Chlornatrium. Man säuert mit Salpetersäure an und bestimmt das Na Cl nach Volhard (S. 150), oder in der neutralen oder schwach alkalischen Lösung maßanalytisch nach S. 149 u. 487.

b) Freies und gebundenes Ammoniak. 10 ccm werden mit Wasser auf ca. 100 ccm verdünnt und im Destillierkolben so lange gekocht, bis alles freie und kohlensaure Ammoniak ausgetrieben ist; man fängt in Normalsalzsäure auf und titriert. Nach Austreibung dieses Ammoniaks wird Natronlauge zugesetzt, das gebundene Ammoniak abdestilliert und ebenfalls in Normalsäure aufgefangen.

2. Bicarbonatgefäße (Carbonisatoren).

Freies und gebundenes Ammoniak wie vorige Nummer.

3. Mutterlauge und Filterlauge.

a) Freies und gebundenes Ammoniak wie oben.

b) Unzersetztes Kochsalz. Man verdampft 10 ccm in einem Platinschälchen, glüht bis zur Austreibung allen Salmiaks und wägt.

c) Trennung von Ammoniak und Ammoncarbonat nach der Methode von Winkler, S. 92.

d) Trennung von Ammoncarbonat und Ammonbicarbonat. 10 ccm der Lösung werden mit einer gemessenen Menge kohlensäurefreien Ammoniaks (hergestellt durch Zufügen von Baryumhydroxyd zur Ammoniakflüssigkeit) versetzt, so daß nach Umwandlung des Ammonbicarbonats in Ammoncarbonat noch freies Ammoniak vorhanden ist. Dieses wird nach c) ermittelt und von der Gesamtmenge des zugesetzten Ammoniaks abgezogen. Die Differenz ergibt den Gehalt an Ammonbicarbonat.

4. Bicarbonat.

a) Alkalimetrischer Titer nach S. 80 ff.

b) Kohlensäure nach S. 516 ff.

c) Ammoniakgehalt: 50 g werden in Wasser gelöst und das Ammoniak durch Destillation der alkalisch gemachten Lösung in die Vorlage getrieben (s. I b).

d) Natriumchloridgehalt nach 1 a.

e) Feuchtigkeit bestimmt durch Glühen, nach Abzug der nach b) bestimmten Bicarbonat-Kohlensäure und des nach c) ermittelten Salmiak- bzw. Ammoncarbonatgehaltes.

5. Ammoniakdestillation.

a) Freies und gebundenes Ammoniak in der Mutterlauge wie oben Nr. 1 b).

b) Kalkmilch, vgl. bei Chlorkalk. (S. 574.)

c) Kalküberschuß in den Destilliergefäßen. Man kocht 100 ccm so lange, bis alles NH_3 entwichen ist, setzt etwas schwefelsaures Ammoniak zu und kocht nochmals. Das nunmehr frei

werdende Ammoniak, welches dem Kalküberschuß entspricht, wird in Normalsalzsäure aufgefangen und titriert.

6. Kalkofengase.

Bestimmung des Kohlendioxyds, vgl. S. 527.

7. Untersuchung des Fabrikats, wie bei Handelssoda angegeben.

8. Kühlwasser, qualitativ mit Neßlerschem Reagens (S. 556) auf Ammoniak.

III. Fabrikation der kaustischen Soda.

Wir besprechen hier nur die Betriebskontrolle bei der Fabrikation aus Sodalaugen durch Kalk; die für das Löwigsche Verfahren (Calcinieren mit Eisenoxyd) anzuwendenden Methoden sind dann sozusagen selbstverständlich; diejenigen für elektrolytische Laugen S. 536.

A. Kaustische Rohlauge.

Wird wie die Leblanc-Sodarohlauge untersucht (S. 511 ff.); in der Regel nur auf spezifisches Gewicht, Gesamttiter, Natriumcarbonat und Schwefelverbindungen. Eine Tabelle über den Gehalt von Lösungen in reinem Natriumhydrat folgt im nächsten Abschnitte bei „kaustische Soda".

B. Ausgesoggte Salze.

Das aus starken Laugen ausgesoggte Salz besteht hauptsächlich aus einfach gewässertem Natriumcarbonat und wasserfreiem Sulfat, das aus schwächeren Laugen erhaltene Salz enthält beide Bestandteile gewässert.

Zur Analyse löst man 50 g ausgesoggtes Salz zu 1 Liter Wasser.

1. Gesamttiter wird in 20 ccm wie bei kaustischer Lauge bestimmt.

2. Chlornatrium. 20 ccm werden mit reiner Salpetersäure übersättigt, bis zur Zerstörung der Schwefelverbindungen gekocht, nötigenfalls filtriert, der Überschuß der Salpetersäure durch Natriumbicarbonat weggenommen und nach S. 149 u. 487 mit Silberlösung titriert.

3. Natriumsulfat. Man übersättigt 20 ccm schwach mit Salzsäure und fällt heiß mit heißer Chlorbaryumlösung.

4. Natriumsulfat aus oxydierbaren Schwefelverbindungen (schwefligsaures und thioschwefelsaures Natron). Man versetzt 20 ccm mit überschüssiger Chlorkalklösung, dann mit Salzsäure, bis saure Reaktion und deutlicher Chlorgeruch eintritt (vgl. S. 512), fällt mit Chlorbaryum und zieht von dem gefundenen schwefelsauren Baryt die unter 3. erhaltene Gewichtsmenge ab.

C. Bodensatz („bottoms").

Man bestimmt in demselben das in Wasser Unlösliche und den Gesamttiter, event. auch das kohlensaure Natron.

1. Unlösliches. 20 g werden in Wasser aufgelöst und in einem ½-Literkolben abfiltriert. Der auf dem Filter ausgewaschene Rückstand wird im Platintiegel feucht verbrannt, geglüht und gewogen.

2. Gesamttiter. Von dem auf 500 ccm verdünnten Filtrate werden 50 ccm heiß mit Phenolphtalein titriert. Da der Bodensatz 2—3 Proz. Tonerde enthalten kann, so darf hier nicht Methylorange als Indikator gebraucht werden (vgl. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 300; 1890).

3. Natriumcarbonat wird wie bei kaustischer Soda (siehe unten) bestimmt.

D. Kalkschlamm.

Man untersucht den Kalkschlamm (Kalkrückstand) auf kaustisches und kohlensaures Natron, auf Ätzkalk und auf kohlensauren Kalk.

1. Gesamtnatron. Man dampft (zur Zersetzung der unlöslichen Natronverbindungen) mit Zusatz von kohlensaurem Ammon zur Trockne ein, wiederholt dies noch einmal, digeriert mit heißem Wasser, filtriert, wäscht und bestimmt den alkalimetrischen Titer des Filtrates. Das Natron kann ursprünglich teils als Na OH, teils als Na_2CO_3 vorhanden gewesen sein und wird am besten als Na_2O (0,031 g pro Kubikzentimeter Normalsäure) ausgedrückt.

2. Ätzkalk. Man titriert mit Normalsalzsäure und Phenolphtalein nach S. 92 u. 508. Von dem Resultat muß man noch den in Nr. 1 gefundenen Betrag abziehen, soweit dieser Na OH bedeutet. Man wird keinen merklichen Fehler begehen, wenn man dafür die Hälfte des Betrages von Nr. 1 ansetzt.

3. Calciumcarbonat. Man ermittelt den Gesamtkalk durch Titrieren mit Säure und Methylorange und zieht hiervon den unter 2. gefundenen Ätzkalk ab.

IV. Elektrolytische Alkalilaugen.

Es ist kaum nötig zu sagen, daß die Methoden in diesem Falle die gleichen sind, ob es sich um Kali- oder Natronlaugen handelt, soweit es den Betrieb betrifft. Bei Endprodukten wird im Falle von Kalilauge natürlich eine Bestimmung des Kaliumgehaltes nach den im dem Kapitel „Kalisalze" anzuführenden Methoden erforderlich sein. Der Einfachheit wegen werden wir im folgenden die Worte Natriumcarbonat, Ätznatron, Chlornatrium usw. brauchen, wobei also stets die betreffenden Kaliumverbindungen mit verstanden sind.

In den Laugen von der Elektrolyse des Chlornatriums können im wesentlichen enthalten sein: Natriumhydrat, Natriumcarbonat, Natriumchlorid, Natriumhypochlorit, Natriumchlorat.

Das sind aber ganz dieselben Bestandteile, welche in „Eau de Javel", der käuflichen Bleichlauge mit Natrongrundlage, enthalten sind, wenn auch in ganz anderen Verhältnissen; daher können auch dieselben analytischen Methoden dafür angewendet werden, wie sie in dem betreffenden Abschnitte (S. 599) zu finden sind.

V. Schmelzsoda der Zellstoff-Fabriken.

Hierunter versteht man (vgl. Zeitschr.f. angew. Chem. **15**, 1102; 1901) das Produkt, welches bei dem „Sulfatverfahren" zur Herstellung von Zellstoff aus Holz oder Stroh entsteht, indem die alkalischen Kochlaugen unter Zusatz von Natriumsulfat zur Trockne eingedampft und calciniert werden. Dieses Produkt enthält neben geringen, für den Prozeß unwesentlichen und daher meist nicht bestimmten Mengen von Chlornatrium, Eisen, Kalk, Magnesia und Tonerde hauptsächlich folgende Natriumverbindungen: Das Carbonat, Hydroxyd, Silikat, Sulfid, Sulfit und Sulfat. Behufs richtiger Führung des Kochprozesses ist die Kenntnis der Zusammensetzung der Schmelzsoda und eventuell deren Korrektion durch Ausscheidung der einen oder Zusatz anderer Bestandteile unbedingt erforderlich. Man hat früher die Schmelzsoda in derselben Weise untersucht, wie Lunge es für die Rohsoda des Leblanc-Verfahrens vorgeschrieben hatte. Dieses Material stimmt allerdings in qualitativer Beziehung mit der Schmelzsoda der Zellstofffabriken ziemlich überein, ist aber in bezug auf das Mengenverhältnis der Bestandteile ganz und gar verschieden von der letzteren. Bekanntlich besteht die wässerige Lösung der Leblanc-Rohsoda ganz vorwiegend aus Carbonat mit ziemlich viel Hydrat, ein wenig Sulfat, sehr wenig Sulfid und noch weniger Sulfit, Silikat und Aluminat (die Cyanverbindungen usw. können wir hier übergehen). Die Schmelzsoda dagegen enthält sehr große Mengen von Sulfid und ebenso ganz bedeutende Mengen von Silikat, vor allem, wenn sie aus Strohstofffabriken stammt. Daher können die für Leblanc-Soda ausgearbeiteten Verfahren, die bei der äußerst geringen Menge von Sulfid und Silikat vollkommen genügend genau für diesen Zweck sind, nicht ohne weiteres für Schmelzsoda angewendet werden und geben in der Tat leicht ganz und gar irreführende Ergebnisse, wie Lunge und Lohöfer in Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 1125; 1901 nachgewiesen haben. Insbesondere ist die Trennung von Carbonat und Hydrat durch Chlorbaryum bei Gegenwart von Silikat ganz unmöglich. Aus einer Natriummetasilikatlösung wird die Kieselsäure auch bei größtem Überschusse nur teilweise ausgefällt (50—60 Proz.). Auf Grund ihrer Untersuchungen, die a. a. O. ausführlich wiedergegeben sind, arbeiteten die Obigen folgendes Verfahren zur Analyse der Schmelzsoda auf ihre wesentlichen Bestandteile aus.

Man löst 50 g eines gepulverten Durchschnittsmusters durch längeres Schütteln mit etwa 500 ccm kohlensäure- und luftfreiem Wasser von etwa 45° in verschlossenem Literkolben und verdünnt bis zur Marke, also auf 1000 ccm.

1. **Unlösliches** wird in bekannter Weise wie bei Rohsoda bestimmt.

2. **Alkalinität.** 20 ccm = 1 g Substanz werden mit Normalsalzsäure und Phenolphtalein auf farblos und dann weiter mit Methylorange auf rosa titriert. An beiden Umschlagspunkten wird abgelesen. Die ganze Titration muß natürlich in der Kälte (am besten nicht viel über 0°, vgl. S. 93 u. 516) geschehen. Die anfangs farblose Flüssigkeit, welche noch beim Umschlage des Phenolphtaleins nur ganz schwach gelblich ist, nimmt bei weiterem Säurezusatz eine stärkere Gelbfärbung unter milchiger Schwefelausscheidung an, doch ist der Umschlag der Methylorangefärbung immer noch sehr scharf wahrnehmbar.

3. **Sulfid + Sulfit.** 20 ccm = 1 g Substanz werden mit luftfreiem Wasser auf ca. 200 ccm verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke rasch auf blau titriert. Um das Sulfid für sich zu finden, wird der in Nr. 4 gefundene Betrag abgezogen.

4. **Sulfit.** Aus 100 ccm Lösung wird mit alkalischer Zinklösung (hergestellt durch Versetzen einer Lösung von Zinkacetat mit so viel Natronlauge, daß der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst) das Schwefelnatrium gefällt, das Ganze auf 250 ccm gebracht und durch ein trockenes Filter filtriert. Je 50 ccm des Filtrates (= 1 g Substanz) werden mit Essigsäure angesäuert und mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärke auf blau titriert, wodurch die dem Natriumsulfit entsprechende Jodmenge erhalten wird.

5. **Silikat.** 20 ccm werden mit Salzsäure zur Trockne eingedampft und die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise gewichtsanalytisch bestimmt. 1 Gewichtsteil SiO_2 = 2,028 Gewichtsteile Na_2SiO_3. Der Zusatz der Salzsäure geschieht bei möglichster Abhaltung von Luft, am besten in einem Kohlensäurestrome, um eine genaue Bestimmung des Natriumsulfates aus dem Filtrat zu ermöglichen. (Vermeidung einer Oxydation von H_2S und SO_2.)

6. **Sulfat** wird durch Fällung mit Chlorbaryum in dem salzsauren Filtrat von der Kieselsäure bestimmt. Dies fällt nur dann genau aus, wenn beim Ansäuern (Bestimmung 5) eine Oxydation des Sulfids und Sulfits vermieden ist. Auch bei Gegenwart größerer Mengen von Thiosulfat liefert diese Bestimmung keine genauen Resultate[1]), doch hat diese Tatsache für die Analyse der Zellstoffschmelzsoda keine Bedeutung, da in frischer Schmelzsoda kein Thiosulfat vorhanden sein kann.

[1]) Richardson und Aykroyd, Journ. Soc. Chem. Ind. **15**, 171; 1896. 36th. Ann. Rep. on Alkali etc. Works **1899**, 47. Dobbin, Journ. Soc. Chem. Ind. **10**, 218; 1891.

Die Berechnung der Bestandteile wird bei der Ausführung durch Umrechnung in die Gewichtsteile der einzelnen Komponenten sehr umständlich und zeitraubend. Viel einfacher ist es, Äquivalente der Normallösungen direkt miteinander in Beziehung zu bringen. Am besten wird dies durch die folgende, wirklich ausgeführte Analyse und deren Berechnung erkenntlich.

1. Unlösliches.

   a) 10,0039 g Schmelze gaben 1,0836 g Rückstand,
   b) 10,0000 g - - 1,0805 g -

   Gewicht des Rückstandes nach dem Glühen:

   a) 1,0000 g, folglich 0,0836 g Kohle,
   b) 0,9904 g, - 0,0901 g -

2. Alkalinität in ccm $^1/_5$ N.-HCl

   mit Phenolphtalein 49,39; 49,33; im Mittel 49,36 ccm,
   - Methylorange 76,74; 76,74; - - 76,74 -

3. $Na_2S + Na_2SO_3$.

   40,23 ccm $^1/_{10}$ N.-J. | Im Mittel 40,25 ccm $^1/_{10}$ N.-J.
   40,27 - $^1/_{10}$ N.-J. |

4. Na_2SO_3.

   0,40 ccm $^1/_{10}$ N.-J. | Im Mittel 0,40 ccm $^1/_{10}$ N.-J.
   0,40 - $^1/_{10}$ N.-J. |

5. Na_2SiO_3.

   0,0699 g SiO_2 | Im Mittel 0,0700 g SiO_2.
   0,0701 g SiO_2 |

6. Na_2SO_4.

   0,0536 g $BaSO_4$ | Im Mittel 0,0535 g $BaSO_4$.
   0,0534 g $BaSO_4$ |

Berechnung.

1 ccm $^1/_5$ N.-HCl entspricht 0,0106 g Na_2CO_3 und 0,0080 g NaOH
1 - $^1/_{10}$ N.-J - 0,0039 g Na_2S - 0,0063 g Na_2SO_3.
1 g SiO_2 - 2,028 g Na_2SiO_3.
1 g Na_2SiO_3 - 81,63 ccm $^1/_5$ N.-HCl.
1 g $BaSO_4$ - 0,6089 g Na_2SO_4.

Durch $^1/_5$ N.-HCl und Methylorange = 76,74 ccm wurden angezeigt

$$Na_2CO_3 + NaOH + Na_2SiO_3 = Na_2S + {}^1/_2\,Na_2SO_3.$$

Durch $^1/_5$ N.-HCl und Phenolphtalein = 49,36 ccm:

$$NaOH + Na_2SiO_3 + {}^1/_2\,Na_2S = {}^1/_2\,Na_2CO_3.$$

[76,74 — 0,10 (für $^1/_2\,Na_2SO_3$] — 49,36 = 27,28 ccm $^1/_5$ N.-HCl.

$2 \times 27{,}28 = 54{,}56$ ccm $^1/_5$ N.-HCl = $Na_2S + Na_2CO_3$.

$$40{,}25 \text{ ccm } {}^1/_{10} \text{ N.-J.} = Na_2S + Na_2SO_3$$

$$40.25 - 0{,}40 = 39{,}85 \text{ ccm } {}^1/_{10} \text{ N.-J.} = Na_2S,$$

$$0{,}40 \text{ ccm } {}^1/_{10} \text{ N.-J.} = Na_2SO_3.$$

$$54{,}56 - \frac{39{,}85}{2} = 34{,}64 \text{ ccm } {}^1/_5 \text{ N.-HCl} = Na_2CO_3.$$

$$49{,}36 - 27{,}28 = 22{,}08 \text{ ccm } {}^1/_5 \text{ N.-HCl} = NaOH + Na_2SiO_3.$$

In 1 g Schmelzsoda sind demnach:

Na_2CO_3	=	34,64 . 0,0106	=	0,3672 g
Na_2SiO_3	=	0,0700 . 2,028	=	0,1420 g
	(=	11,59 ccm $^1/_5$ N.-HCl)		
NaOH	=	(22,08 — 11,59) . 0,008	=	0,0839 g
Na_2S	=	39,85 . 0,0039	=	0,1554 g
Na_2SO_3	=	0,40 . 0,0063	=	0,0025 g
Na_2SO_4	=	0,0535 . 0,6089	=	0,0326 g
Unlösliches	=	Rückstand: 10	=	0,1081 g
		(davon Kohle	=	0,0086 g)

VI. Die Handelsprodukte der Sodafabrikation.

Die Produkte der verschiedenen Sodafabrikationsverfahren sind: Kalzinierte Soda, Krystallsoda, kaustische Soda, Bicarbonat nebst einigen Mittelprodukten, wie den in Frankreich viel verkauften „sels caustiques", deren Analyse keine Besonderheiten darbietet.

Diese Produkte sind von einigermaßen verschiedener Beschaffenheit, je nach dem angewendeten Fabrikationssystem. So wird z. B. eine (nicht carbonisierte) Leblanc-Soda etwas Ätznatron und Schwefelnatrium enthalten können, was bei der Ammoniaksoda so gut wie unmöglich ist. Dagegen wird die letztere ein wenig Bicarbonat enthalten können, was bei der Leblanc-Soda nicht vorkommt. Die letztere enthält als Hauptverunreinigung (dem Gewicht nach) Sulfat, die Ammoniaksoda Chlorid. Das käufliche Bicarbonat aus der Ammoniaksodafabrikation kann ein wenig Ammoniak enthalten, was bei dem aus Krystallsoda dargestellten nie vorkommt usw. Aber im großen und ganzen sind die Prüfungsmethoden für jedes Einzelfabrikat immer dieselben, gleichviel wie es hergestellt worden ist; sie sollen also auch im folgenden gemeinschaftlich behandelt, und es wird nur in den betreffenden Fällen auf die durch die Fabrikationsmethoden verursachten Eigentümlichkeiten aufmerksam gemacht werden.

Es sei hier noch besonders auf die das Probeziehen betreffenden Regeln hingewiesen (S. 8ff.).

A. Kalzinierte Soda.

Besteht im wesentlichen aus Natriumcarbonat, Na_2CO_3, und enthält als Verunreinigungen kleine Mengen von anderen Natronsalzen, Tonerde, Eisen, Wasser usw.

Das chemisch reine Natriumcarbonat[1]) enthält 58,49 Proz. Na_2O und 41,51 Proz. CO_2. Spez. Gewicht 2,5; der Schmelzpunkt wird von verschiedenen Forschern verschieden angegeben, nämlich von Carnelly = 814°, von Le Chatelier = 810°, von Victor Meyer = 849° (die frühere Bestimmung von Victor Meyer und Riddle = 1098° hat sich als irrig erwiesen). Ramsay und Eumorfopulos 853°, ebenso Hüttner und Tammann, Heycock und Neville. Beim Schmelzen wird etwas Natriumoxyd gebildet; der Verlust an CO_2 kann bei Gelbglut bis auf $1^1/_2$ Proz. steigen. Bei mäßigem Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes ist der Verlust an CO_2 sehr unbedeutend und wird ganz vermieden, wenn man im Kohlendioxydstrom erhitzt oder wenn die Temperatur nicht über 270° gesteigert wird (S. 106).

Die folgenden Tabellen geben die spezifischen Gewichte der Lösungen von reinem Natriumcarbonat mit den ihnen entsprechenden Baumé-Graden und Prozentgehalten, letztere berechnet sowohl auf wasserfreie, wie auf Krystallsoda und außerdem auf die entsprechenden Gewichte von Soda auf die Raumeinheit der Lösung. Beide Tabellen

1. Spezifische Gewichte von Lösungen von kohlensaurem Natron bei 15°

(umgerechnet nach R. Wegscheiders Formel:

$d_t = d_w^t + (0.0103829 - 0.0^4 15527\,t + 0.0^7 643\,t^2)\,P + (0.0^4 3689 + 0.0^6 1534\,t - 0.0^9 865\,t^2)\,P^2$, Monatsh. für Chem. **27**, 16; 1905, für steigende Baumégrade).

Spez. Gew.	Baumé	Gewichtsprozent		1 cbm enthält kg	
		Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq	Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq
1.007	1	0.63	1.700	6.3	16.9
1.014	2	1.29	3.480	13.1	35.3
1.022	3	2.00	5.396	20.4	55.1
1.029	4	2.83	7.639	29.0	78.6
1.036	5	3.42	9.227	35.4	95.6
1.045	6	4.16	11.224	43.5	117.3
1.052	7	4.93	13.301	51.9	139.9
1.060	8	5.65	15.244	59.9	161.6
1.067	9	6.36	17.159	67.9	183.1
1.075	10	7.08	19.102	76.1	205.3
1.083	11	7.85	21.179	85.0	229.4
1.091	12	8.57	23.122	93.5	252.3
1.100	13	9.31	25.118	102.4	276.3
1.108	14	10.08	27.196	111.7	301.3
1.116	15	10.85	29.273	121.1	326.7
1.125	16	11.67	31.486	131.3	354.2
1.134	17	12.46	33.617	141.3	381.2
1.142	18	13.25	35.749	151.3	408.3
1.152	19	14.09	38.015	162.3	437.9

[1]) Genaueres z. B. in Lunges Sodaind. II, 364 ff.

2. Gehalt konzentrierter Lösungen von kohlensaurem Natron bei 30°
(umgerechnet nach Wegscheider, s. Tabelle für 15°).

Spez. Gew. bei 30°	Baumé	Gewichtsprozent		1 Liter enthält Gramm	
		Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq	Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq
1.308	34	27.90	75.27	364.9	984.5
1.297	33	27.00	72.85	350.2	944.9
1.285	32	26.00	70.15	334.1	901.4
1.274	31	25.10	67.72	319.8	862.8
1.263	30	24.10	65.02	304.4	821.2
1.252	29	23.18	62.54	290.2	783.0
1.241	28	22.34	60.27	277.2	748.0
1.231	27	21.45	57.87	264.0	712.4
1.220	26	20.55	55.44	250.7	676.4
1.210	25	19.67	53.07	238.0	642.1
1.200	24	18.83	50.80	226.0	609.6
1.190	23	18.00	48.56	214.2	577.9
1.180	22	17.09	46.11	201.7	544.1
1.171	21	16.25	43.84	190.3	513.4
1.162	20	15.42	41.60	179.2	483.4
1.152	19	14.58	39.34	168.0	453.2
1.142	18	13.77	37.15	157.3	424.3

(bei 15°) sind nach Versuchen Wegscheiders von uns berechnet; die zweite (bei 30°) bezieht sich auf die in der Technik vielfach vorkommenden starken Lösungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht bestehen können.

Nach Versuchen von Lunge (Chem. Ind. **4**, 376; 1881) geben die Tabellen nicht nur den Gehalt an Na_2CO_3 in reinen Natriumcarbonatlösungen, sondern bezeichnen fast ebenso genau auch den Gehalt der gewöhnlichen Rohsodalaugen (samt ihren Verunreinigungen) an Trockensubstanz (vgl. S. 511).

Im „Taschenbuch für die organisch-chemische Großindustrie" von Lunge und Berl ist eine ausführliche, auf Grund der Angaben von Wegscheider (Monatsh. f. Chem. **27**, 16; 1905) umgerechnete Tabelle über den Einfluß der Temperatur auf das spez. Gewicht der Lösungen von kohlensaurem Natron mitgeteilt. Wir geben hier eine daraus berechnete Interpolationstabelle. (Siehe S. 543.)

Die chemische Untersuchung der Handelssoda umfaßt in den meisten Fällen nur die Ermittelung ihres alkalimetrischen Gehaltes oder Titers; ausnahmsweise und jedenfalls von Zeit zu Zeit zur Kontrolle wird auch eine vollständige Analyse angestellt.

1. Bestimmung des Titers der Soda. Nach Lunge und Berl's Taschenbuche, also nach der Vereinbarung der deutschen Sodafabrikanten, wird wie folgt verfahren.

Der alkalimetrische Gehalt wird stets nach dem Glühen bestimmt und für den geglühten (trockenen) Zustand angegeben; dies

Veränderung des Volumgewichtes von Natriumcarbonat-Lösungen durch Temperaturänderung.

(Annähernde Mittelwerte für ± 1° C.)

Für Temperaturen von					Für spez. Gewicht		
0—30°	30—40°	40—50°	50—70°	70—100°	von	bis	
0.00025	0.00035	0.0004	0.0005	0.00065	1.010	1.050	bei 15°
0.0003	0.0004	0.0004	0.00055	0.00065	1.060	1.070	
0.0004	0.0004	0.0005	0.00055	0.00065	1.080	1.110	
0.0004	0.0004	0.0005	0.0006	0.0007	1.120	1.170	
0.00045	0.0004	0.0006	0.0006	0.0007	1.180	1.190	
0.0005	0.0004	0.00055	0.00065	0.0007	1.200	1.240	
—	0.0005	0.00065	0.00065	0.0007	1.242	1.251	
—	0.0005	0.0006	0.00065	0.00075	1.262	1.285	

ist der eigentlich maßgebende Titer. Zur Analyse werden 2,6500 g abgewogen, aufgelöst und ohne Filtration titriert; jedes ccm Normalsäure zeigt 2 Proz. Na_2CO_3 an[1]).

Als Normalsäure wendet man Salzsäure an, die im Liter 36,468 g H Cl enthält und auf chemisch reines Natriumcarbonat gestellt ist, vgl. S. 105. Als Indikator kann man Lackmustinktur oder Phenolphtalein mit längerem Kochen benutzen; aber weitaus bequemer und tatsächlich genauer Methylorange in der Kälte; vgl. S. 83.

Manche ziehen vor, wie folgt zu verfahren. 26,500 g Soda werden in einem kleinen Becherglase genau abgewogen und in einem größeren Becherglase unter Kochen in Wasser gelöst. Man bringt alsdann die Flüssigkeit samt den geringen Mengen von Unlöslichem in einen 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, schüttelt um, filtriert (wenn nötig) durch ein mit einem Uhrglase bedecktes Faltenfilter und titriert 50 ccm des Filtrates unter Zusatz von Methylorange mit $^1/_1$ N.-Salzsäure. Man wird bei 98 er Soda 49 ccm $^1/_1$ N.-Salzsäure gebrauchen (1 ccm = 2 Proz. Soda). Wie man sieht, wird in diesem Falle der Titer der Soda mit Ausschluß des in Wasser Unlöslichen ermittelt (englisches Verfahren), während bei der erstgenannten Titrationsmethode das Unlösliche (kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd usw.) im Titer mitzählt (deutsches Verfahren). Einen sehr wesentlichen Unterschied bedeutet dies nicht, wenigstens nicht bei der Ammoniaksoda, deren Gesamtunlösliches (also mit Einschluß von auf den Titer gar nicht wirkenden Bestandteilen, wie Sand, Kohle usw.) nicht über $^1/_4$ Proz. zu betragen pflegt.

Natürlich muß man sich überzeugen, daß der Halbliterkolben bis zur Marke genau 10 Pipettenfüllungen enthält. Da aber auch dann immer nur e i n e Pipette auf einen bestimmten Kolben paßt, und

[1]) Wenn man, was doch mittels der S. 63 beschriebenen Vorrichtungen sehr leicht ist, bei den in $^1/_{10}$ ccm geteilten 50 ccm-Büretten auf $^1/_{10}$ ccm abliest, so kann der Ablesungsfehler 0,05 Proz. Na_2CO_3 nicht überschreiten.

ferner auch bei aller Vorsicht die Pipetten nicht immer ganz genau dieselbe Menge von Flüssigkeit abliefern, so haben eben die deutschen Sodafabriken die im Eingange gegebene Vorschrift bevorzugt, wonach je 2,6500 g Soda abgewogen und direkt austitriert werden. Will man die Lösung (nach der englischen Methode) filtriert titrieren, so steht dem ja nichts im Wege[1]).

Es handelt sich nun weiter darum, wie das Ergebnis der Titrierung also die „Grädigkeit" der Soda, ausgedrückt werden soll[2]). In Deutschland bedeuten die „Grade" Prozente von Natriumcarbonat, was dann auf die kaustische Soda mit ausgedehnt wird, so daß bei dieser z. B. bis 132° vorkommen kann. Dies ist bei kaustischer Soda schon darum nicht rationell, weil man nach Graden einer Substanz zählt, die in diesem Falle als Verunreinigung anzusehen ist, ist aber eben Handelsgebrauch. Viel rationeller ist die von Gay-Lussac vorgeschlagene Bezeichnung nach Graden von „nutzbarem", Natron (englisch: available soda), worunter man alles versteht, was auf die Normalsäure wirkt, also Hydrat, Carbonat, Silikat, Aluminat. Chemisch reine Soda würde also 58,49 solche Grade zeigen. Man nennt diese Bezeichnung gewöhnlich englische Grade, weil sie in England allgemein angenommen ist, leider aber nur nominell. In Wirklichkeit werden dort die Grade höher angegeben, bestenfalls unter Annahme des Äquivalents für $Na_2CO_3 = 54$ (statt 53,00), wie bei den Newcastler Graden; leider aber im wichtigsten Zentrum der englischen Sodafabrikation nach dem noch höheren Grade zeigenden „Liverpool test", für den gar keine Tabelle aufzustellen ist, weil er von den Handelschemikern ganz willkürlich ausgeführt wird. Trotz aller Versuche zur Abstellung dieses schweren, im vermeintlichen Interesse der westenglischen Fabrikanten und Händler liegenden Übelstandes besteht er noch ungeschwächt fort[3]).

In Frankreich und Belgien bezeichnet man die Soda (auch Pottasche, Baryt usw.) aller Arten in einer den Gay-Lussac-Graden analogen Weise, nämlich allgemein nach ihrem titrimetrischen Werte, ohne Rücksicht auf die spezielle Form des Alkalis (ob Na OH, Na_2CO_3, K_2CO_3 usw.), aber auf einer anderen Grundlage, nämlich der von Descroizilles angegebenen. Die französischen Grade bedeuten die Menge von Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4), welche von 100 Tl. der betreffenden Soda neutralisiert werden. Da nun 10 g chemisch reiner Soda äquivalent sind 9,254 g H_2SO_4, so stellen sich die französischen Chemiker die „Descroizilles-Schwefelsäure" so her, daß genau 5 g chemisch reine Soda durch 92,54 „halbe Kubikzentimeter" (sogenannte „Divisions") Säure neutralisiert werden, demzufolge also letztere genau 100 g reine H_2SO_4 im Liter enthält. Zur Herstellung dieser „Descroizilles-Schwefelsäure" mengt man 50 l Wasser mit ca. 3150 ccm konzentrierter Schwefelsäure und prüft wie S. 104 angegeben.

[1]) Vgl. über diese Frage Lunges Sodaindustrie 3. Aufl. II, 86 und am Schlusse dieses Abschnittes bei „Unlösliches".

[2]) Näheres darüber in Lunges Sodaindustrie, 3. Aufl., II, 90.

[3]) Vgl. außer Lunge II, 90 namentlich auch ebend., 2. Aufl., III, 689.

Gay-Lussacs Grade Proz. Na_2O	Deutsche Grade Proz. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proz. NaOH	Gay-Lussacs Grade Proz. Na_2O	Deutsche Grade Proz. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proz. NaOH
0.5	0.86	0.51	0.79	0.646	26	44.46	26.34	41.13	33.566
1	1.71	1.01	1.58	1.291	26.5	45.32	26.85	41.92	34.212
1.5	2.57	1.52	2.37	1.937	27	46.17	27.35	42.71	34.857
2	3.42	2.03	3.16	2.582	27.5	47.03	27.86	43.51	35.503
2.5	4.28	2.54	3.96	3.228	28	47.88	28.36	44.30	36.148
3	5.13	3.04	4.75	3.873	28.5	48.74	28.87	45.09	36.794
3.5	5.99	3.55	5.54	4.519	29	49.59	29.38	45.88	37.439
4	6.84	4.05	6.33	5.164	29.5	50.45	29.89	46.67	38.085
4.5	7.70	4.56	7.12	5.810	30	51.30	30.39	47.46	38.730
5	8.55	5.06	7.91	6.455	30.5	52.16	30.90	48.25	39.376
5.5	9.41	5.57	8.70	7.101	31	53.01	31.41	49.04	40.021
6	10.26	6.08	9.49	7.746	31.5	53.87	31.91	49.83	40.667
6.5	11.12	6.59	10.28	8.392	32	54.72	32.42	50.62	41.312
7	11.97	7.09	11.07	9.037	32.5	55.58	32.92	51.42	41.958
7.5	12.83	7.60	11.87	9.683	33	56.43	33.43	52.21	42.603
8	13.68	8.10	12.66	10.328	33.5	57.29	33.94	53.00	43.248
8.5	14.54	8.61	13.45	10.974	34	58.14	34.44	53.79	43.894
9	15.39	9.12	14.24	11.619	34.5	59.00	34.95	54.58	44.540
9.5	16.25	9.63	15.03	12.265	35	59.85	35.46	55.37	45.185
10	17.10	10.13	15.82	12.910	35.5	60.71	35.96	56.16	45.831
10.5	17.96	10.64	16.61	13.556	36	61.56	36.47	56.95	46.476
11	18.81	11.14	17.40	14.201	36.5	62.42	36.98	57.74	47.122
11.5	19.67	11.65	18.19	14.847	37	63.27	37.48	58.53	47.767
12	20.52	12.17	18.98	15.492	37.5	64.13	37.98	59.33	48.413
12.5	21.38	12.68	19.78	16.138	38	64.98	38.50	60.12	49.058
13	22.23	13.17	20.57	16.783	38.5	65.84	39.00	60.91	49.704
13.5	23.09	13.68	21.36	17.429	39	66.69	39.51	61.70	50.349
14	23.94	14.18	22.15	18.074	39.5	67.55	40.02	62.49	50.995
14.5	24.80	14.69	22.94	18.720	40	68.40	40.52	63.28	51.640
15	25.65	15.19	23.73	19.365	40.5	69.26	41.03	64.07	52.286
15.5	26.51	15.70	24.52	20.011	41	70.11	41.54	64.86	52.931
16	27.36	16.20	25.31	20.656	41.5	70.97	42.04	65.65	53.577
16.5	28.22	16.72	26.10	21.302	42	71.82	42.55	66.44	54.222
17	29.07	17.22	26.89	21.947	42.5	72.68	43.06	67.24	54.868
17.5	29.93	17.73	27.69	22.593	43	73.53	43.57	68.03	55.513
18	30.78	18.23	28.48	23.238	43.5	74.39	44.07	68.82	56.159
18.5	31.64	18.74	29.27	23.884	44	75.24	44.58	69.61	56.804
19	32.49	19.25	30.06	24.529	44.5	76.10	45.08	70.40	57.450
19.5	33.35	19.76	30.85	25.175	45	76.95	45.59	71.19	58.095
20	34.20	20.26	31.64	25.820	45.5	77.81	46.10	71.98	58.741
20.5	35.06	20.77	32.43	26.466	46	78.66	46.60	72.77	59.386
21	35.91	21.27	33.22	27.111	46.5	79.52	47.11	73.56	60.032
21.5	36.77	21.78	34.01	27.757	47	80.37	47.62	74.35	60.677
22	37.62	22.29	34.80	28.402	47.5	81.23	48.12	75.15	61.323
22.5	38.48	22.80	35.60	29.048	48	82.08	48.63	75.94	61.968
23	39.33	23.30	36.39	29.693	48.5	82.94	49.14	76.73	62.614
23.5	40.19	23.81	37.18	30.339	49	83.79	49.64	77.52	63.259
24	41.04	24.31	37.97	30.984	49.5	84.65	50.15	78.31	63.905
24.5	41.90	24.82	38.76	31.630	50	85.50	50.66	79.10	64.550
25	42.75	25.32	39.55	32.275	50.5	86.36	51.16	79.89	65.196
25.5	43.61	25.83	40.34	32.921	51	87.21	51.67	80.68	65.841

Gay-Lussacs Grade Proz. Na_2O	Deutsche Grade Proz. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proz. NaOH	Gay-Lussacs Grade Proz. Na_2O	Deutsche Grade Proz. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proz. NaOH
51.5	88.07	52.18	81.47	66.487	65	111.15	65.85	102.83	83.915
52	88.92	52.68	82.26	67.132	65.5	112.01	66.36	103.62	84.561
52.5	89.78	53.19	83.06	67.778	66	112.86	66.87	104.41	85.206
53	90.63	53.70	83.85	68.423	66.5	113.72	67.37	105.20	85.852
53.5	91.49	54.20	84.64	69.069	67	114.57	67.88	105.99	86.497
54	92.34	54.71	85.43	69.714	67.5	115.43	68.39	106.79	87.143
54.5	93.20	55.22	86.22	70.360	68	116.28	68.89	107.58	87.788
55	94.05	55.72	87.01	71.005	68.5	117.14	69.40	108.37	88.434
55.5	94.91	56.23	87.80	71.651	69	117.99	69.91	109.16	89.079
56	95.76	56.74	88.59	72.296	69.5	118.85	70.41	109.95	89.725
56.5	96.62	57.24	89.38	72.942	70	119.70	70.92	110.74	90.370
57	97.47	57.75	90.17	73.587	70.5	120.56	71.43	111.53	91.016
57.5	98.33	58.26	90.97	74.233	71	121.41	71.93	112.32	91.661
58	99.18	58.76	91.76	74.878	71.5	122.27	72.44	113.11	92.307
58.5	100.04	59.27	92.55	75.524	72	123.12	72.95	113.90	92.952
59	100.89	59.77	93.34	76.169	72.5	123.98	73.45	114.70	93.598
59.5	101.75	60.28	94.13	76.815	73	124.83	73.96	115.49	94.243
60	102.60	60.79	94.92	77.460	73.5	125.69	74.47	116.28	94.889
60.5	103.46	61.30	95.71	78.106	74	126.54	74.97	117.07	95.534
61	104.31	61.80	96.50	78.751	74.5	127.40	75.48	117.86	96.180
61.5	105.17	62.31	97.29	79.397	75	128.25	75.99	118.65	96.825
62	106.02	62.82	98.08	80.042	75 5	129.11	76.49	119.44	97.471
62.5	106.88	63.32	98.88	80.688	76	129.96	77.00	120.23	98.116
63	107.73	63.83	99.67	81.333	76.5	130.82	77.51	121.02	98.762
63.5	108.59	64.33	100.46	81.979	77	131.67	78.01	121.81	99.407
64	109.44	64.84	101.25	82.624	77.5	132.53	78.52	122.61	100.053
64.5	110.30	65.35	102.04	83.270					

Diese Tabelle läßt das Verhältnis der deutschen, englischen und französischen Grade zueinander erkennen; wie kaum gesagt zu werden braucht, gilt sie auch für kaustische Soda und andere Produkte der Sodafabrikation.

Zur Untersuchung der Soda macht Böckmann noch die folgenden Bemerkungen:

„Von 10 Reklamationen, welche eine Sodafabrik im Laufe der Jahre erhält, sind gewiß 9 darauf zurückzuführen daß mit der Chemie wenig vertraute Klienten die natürlich stets vollkommen wasserfrei bezogene Soda[1]) wochen- oder monatelang in offenen Fässern oder Säcken und vielleicht noch in der dampfgeschwängerten Atmosphäre einer Seifenfabrik u. dgl. stehen ließen und alsdann bei vorgenommener Titration einen total ungenügenden Titer entdeckten. Soda zieht an offener Luft relativ rasch und bis zu etwa 10 Proz. Feuchtigkeit im Laufe der Zeit an. Diese Feuchtigkeit ist natürlich der Soda ebensowenig eigentümlich, als sie etwa einen ursprünglichen Bestandteil des

[1]) Soda, wie sie bei richtiger Behandlung aus den Kalzinier- oder Trockenöfen kommt und verpackt wird, zeigt einen Glühverlust von stets unter 0,1 Proz.

Schießpulvers ausmacht. Und wenn man bei letzterem deshalb allgemein von trockener resp. zuvor getrockneter Substanz ausgeht, so ist das Gleiche bei der Analyse der Soda ebenso geboten."

„Es ist deshalb nur zu bedauern daß immer noch manche Handelschemiker usw. bei ihren Sodaanalysen, wo es sich meistens um eine von einem chemischen Laien gemachte Reklamation infolge dieser Wasseranziehung handeln wird, nur die Zusammensetzung der feuchten Substanz angeben. Man dürfte von seiten der Technik wohl erwarten daß zum mindesten nebenbei die auf trockene Substanz berechnete Zusammensetzung und das für den Praktiker Wichtigste, der Titer der trockenen Substanz angegeben würde. Die Handelschemiker usw. würden durch dieses kleine und billige Entgegenkommen den Sodachemikern den Ärger ersparen, alle paar Wochen einem Reklamanten über die wasseranziehende Eigenschaft der Soda einen mündlichen oder schriftlichen Vortrag halten zu müssen. Denn die Analysen des Handelschemikers bestärken ihn ja gerade darin, daß der von ihm selbst gefundene Sodagehalt der richtige, der vom Fabrikchemiker resp. von der Fabrik angegebene der unrichtige war."

Die gewöhnlichen Prüfungen der Soda. Hierher gehören neben der schon besprochenen Ermittelung des Titers die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, der Klarheit der Lösung des Feinheitsgrades der Mahlung, des in Wasser Unlöslichen (nebst Eisenoxyd), des Kochsalzes und schwefelsauren Natrons[1]).

„a) Das spezifische Gewicht (besser als Dichte zu bezeichnen). Hierunter ist nicht etwa das eigentliche spezifische Gewicht zu verstehen wie es im Pyknometer ermittelt wird, nachdem alle Zwischenräume der Soda durch eine sie nicht lösende Flüssigkeit (wie Benzol) ausgefüllt sind. Diese Ermittelung hätte absolut keinen praktischen Wert, denn alle Sodasorten der verschiedensten Herstellungsweise würden hierbei so ziemlich das gleiche spezifische Gewicht ergeben, da die geringen Verunreinigungen mit ihren ohnehin von der Soda nur wenig differierenden spezifischen Gewichten (reine Soda rund 2,5, Sulfat 2,6, Kochsalz 2,1) keinen großen Einfluß hierbei auszuüben vermögen."

„Es kommt dem Praktiker aber gerade darauf an, einen Zahlenausdruck für die je nach der vorhergegangenen Behandlung mehr oder weniger voluminöse oder dichte Beschaffenheit der betreffenden Sodasorte zu erhalten. Hierzu ist einzig und allein die Ermittelung des kubischen Gewichtes, d. h. der in einem Raume von genau bekanntem Inhalt eng zusammengeschichteten Gewichtsmenge Soda brauchbar."

„Ich benutze zu dieser spezifischen (oder strenger kubischen) Gewichtsbestimmung dicke runde durch Absprengen des oberen Teiles von Präparatenfläschchen u. dgl. leicht herzustellende Gläser[2]), welche

[1]) a bis d nach Böckmann.

[2]) „Auf meine Veranlassung liefert C. Dosaga, Heidelberg, solche Gläser für kubische Gewichtsbestimmungen zu ungefähren obigen Dimensionen und mit einer Kapazität von möglichst genau 100 ccm zu ca. M. 1,50 pro Stück."

durch entsprechendes Abschleifen möglichst genau 100 ccm fassen. Letzterer Inhalt ist selbstverständlich keineswegs Bedingung — das Glas mag auch 95 oder 105 ccm fassen —, sondern nur behufs glatter Rechnung wünschenswert, wobei man eine zwischen 99,5 und 100,5 variierende Kapazität des Glases ohne Not zu rund 100 annehmen kann[1]). Den Inhalt des Glases ermittelt man vor seinem ersten Gebrauche, indem man es in bekannter Weise bis auf 0,1 ccm genau ausmißt. Außerdem wägt man das Glas auf 0,1 g genau und bemerkt beide Zahlen ein für allemal auf dem Glase. In Ermangelung eines solchen abgeschliffenen, dickwandigen, von einer Apparatenhandlung bezogenen Glases kann man selbstverständlich, wie schon erwähnt, den Hals eines geeigneten starkwandigen Fläschchens absprengen und letzteres verwenden. Auch ein in seinen Dimensionen geeignetes dickwandiges, kleines Becherglas (ohne Ausguß) genügt im Notfalle, obwohl es allerdings auch leicht zerbrechlich ist."

„Die zu untersuchende gemahlene und wasserfreie Soda wird nun in etwa 6 einzelnen Portionen eingetragen, indem man jedesmal das Glas längere Zeit auf den Tisch aufstößt, um auf diese Weise ein möglichst dichtes Einfüllen der Soda zu bewerkstelligen. Schließlich streicht man mit einer kleinen Glasplatte die über den Rand des Glases hervorragende Soda ab und wägt auf einer noch 0,1 g angebenden Wage. Die erhaltenen kubischen Gewichtszahlen gibt man auf 2 Dezimalen an. Die Resultate stimmen untereinander mit einer Differenz von höchstens 2 Stellen in der zweiten Dezimale (wobei man noch nicht einmal allzu ängstlich auf 0,1 g genau abzuwägen braucht)."

„Hinsichtlich des kubischen Gewichtes kann man drei Arten von Soda unterscheiden: leichte (kubisches Gewicht von ca. 0,8—1,0) mittelschwere (etwa 1,0—1,25) und schwere (ca. 1,25—1,50)."

„Es sei hier nochmals betont, daß man gut übereinstimmende Zahlen bei dieser Bestimmungsmethode nur dann erhält, wenn man die Soda in einer Reihe einzelner (nicht zu großer) Portionen einfüllt und vor jedem neuen Einfüllen so lange durch fortwährendes Aufstoßen des Glases auf die Tischplatte den Inhalt des Glases derart zusammengerüttelt hat, daß beispielsweise ein Fingernagel keinen Eindruck mehr in der Masse hinterläßt."

„Ganz andere, aber unter sich ebenfalls wieder recht gut stimmende und deshalb im praktischen Betrieb ebenfalls verwendbare Zahlen erhält man, wenn man umgekehrt, statt die Soda so fest als möglich in das Gefäß einzurütteln, sie ohne allen Druck und ohne alle Berührung des Gefäßes beim Einfüllen in letzteres, dessen genauer Inhalt bekannt ist, gibt. Diese Methode eignet sich mehr für eine an Ort und Stelle (im Verpackungsraume) vorzunehmende empirische Probe. Man füllt beispielsweise in ein Kästchen von vollkommen ausgetrocknetem Holze

[1]) „Angenommen, eine Soda habe in diesem Glase 102 g gewogen, so ist ihr kubisches Gewicht 1,02, 1,02, 1,01, wenn die Kapazität zu 99,5, 100,0 und 100,5 angenommen wird. Man sieht also, daß ein Spielraum von ± 0,5 ccm bei diesen 100 ccm-Gläsern gestattet ist."

und von den genauen lichten Dimensionen 40 × 25 × 20, also entsprechend einem möglichst genauen Inhalte von 20 Liter mittels einer reinen hölzernen Schaufel die betreffende Soda ein, indem man dabei auf das sorgfältigste ein Berühren des Kästchens mit den Händen oder Füßen oder mit der Schaufel vermeidet. Man streicht vorsichtig mit einem geraden Stück Holz ab, wägt und findet durch Multiplikation mit 50 das Kubikmetergewicht der Soda."

„b) Die Klarheit der Lösung ermittelt man, indem man 25 g Soda in $^1/_2$ l warmem Wasser in einem Becherglase auflöst und die erhaltene, etwas abgekühlte Lösung mit einer in gleicher Weise bereiteten Normallösung vergleicht."

„Die Ammoniaksoda gibt vermöge ihrer großen Reinheit relativ sehr klare Lösungen, was für Farbenfabriken u. dgl. besonders angenehm ist. Selbstverständlich kann man aber von einem minimale Verunreinigungen stets enthaltenden Handelsprodukte, wie es die Soda ist, keine ideale „Blanklöslichkeit" verlangen."

„c) Der Feinheitsgrad der Mahlung wird nur bei ganz schwerer Soda, welche einen der wachsenden Schwere (und Schmelzbarkeit) entsprechend steigenden Gehalt an gröberen Körnern aufweisen wird, bestimmt und auch hier in der Regel nur dann, wenn man Ursache hat, in die genügend feine Mahlung Zweifel zu setzen. Auf einem größeren Siebe von etwa 35 cm Durchmesser und von 2 mm Maschenweite werden 1000—1500 g der betreffenden Soda durchgesiebt und die auf dem Siebe verbleibenden gröberen Körner gewogen. Man soll hierbei nicht über 5 Proz. der Soda als Siebrückstand finden."

„d) Das in Wasser Unlösliche. Man wägt 50 g (oder bei sehr wenig Unlöslichem 100 g) in einem größeren Becherglase auf einer noch 0,1 g anzeigenden Wage ab, setzt unter beständigem, gelindem Umschwenken (damit sich keine zusammenhängenden und alsdann schwer löslichen Klumpen bilden) eine zum Lösen genügende Menge warmen Wassers hinzu und läßt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Dampftrockenschranke oder dgl. absetzen. Oft kann man dann, falls das Unlösliche sich vollkommen abgelagert hat, den größten Teil der darüberstehenden Flüssigkeit abhebern oder vorsichtig abgießen. Man filtriert auf ein Filter, das mit einem zweiten Filter genau tariert ist, und wäscht gründlich mit heißem Wasser aus, worauf man die beiden Filter im Trockenschranke trocknet."

„Zur Bestimmung des im Unlöslichen enthaltenen Eisenoxydes befeuchtet man das gewogene trockene Filter wieder mit Wasser und löst das Eisenoxyd auf dem Filter mit warmer Salzsäure. Im Filtrate fällt man wieder mit Ammoniak, löst den neu entstandenen, abfiltrierten Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und titriert nach Reduktion mit Zink mit Permanganatlösung. (Das direkte Titrieren der salzsauren, reduzierten und sehr stark mit Wasser verdünnten Lösung unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern Mangansulfatlösung gibt weniger scharfe Endreaktion.)"

e) Kochsalz. 2 g Ammoniaksoda resp. 5 g Leblanc-Soda werden mit Salpetersäure so lange neutralisiert, bis empfindliches Lackmuspapier eine noch schwach alkalische oder eine gerade neutrale Reaktion zeigt. Alsdann färbt man mit Chromatlösung und titriert mit Silberlösung nach S. 149 oder in der sauren Lösung nach Volhard S. 150.

f) Sulfat. 5 resp. 10 g Soda werden in Salzsäure gelöst, und das heiße Filtrat wird mit heißer Chlorbaryumlösung gefällt.

Die vollständige Analyse der Soda. Zu den schon erwähnten Prüfungen und Bestimmungen kommt hier noch die Bestimmung der näheren Bestandteile des in Wasser Unlöslichen (außer Eisenoxyd noch Sand und Kohle, Tonerde, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia), von Bicarbonat, Ätznatron, Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natron, kieselsaurem Natron und Natriumaluminat[1]). Hiervon finden sich die letztgenannten vier Verbindungen nur in Leblanc-Soda. Außerdem wird man bei Soda, die nicht am Orte ihrer Erzeugung selbst untersucht wird, und die also durch Lagern an freier Luft Wasser angezogen haben kann, letzteres zu bestimmen haben, was durch Trocknen im Exsikkator über konz. Schwefelsäure, oder sicherer durch halbstündiges Erhitzen bei 300°, oder durch schwaches Glühen geschehen kann (vgl. S. 106).

Vor Ausführung der einzelnen Bestimmungen wird man sich namentlich vergewissern, ob Ätznatron, Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron überhaupt vorhanden sind. Etwas Sodalösung wird bei Luftabschluß mit Chlorbaryum im Überschuß gefällt und geprüft, ob das Filtrat empfindliches Lackmuspapier bläut (Ätznatron). Eine weitere Portion Sodalösung wird mit einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium oder mit Bleipapier auf Schwefelnatrium, und eine dritte nach Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Stärkekleister auf Entfärbung von verdünnter Jodlösung (schwefligsauresNatron) geprüft.

100 g Soda werden in einem großen Becherglase unter beständigem Umschwenken mit warmem Wasser bis zur Lösung versetzt, an einem warmen Orte ca. $^1/_2$ Stunde absetzen gelassen und alsdann durch ein mit einem genau gleich schweren tarierten Filter in einen 1-Literkolben abfiltriert. Nach völligem Auswaschen des Unlöslichen mit warmem Wasser füllt man das Filtrat bis zur Marke auf.

1. Das Filtrat. a) Chlornatrium. 20ccm (= 2g Soda) bei Ammoniaksoda, resp. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc-Soda werden nach Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure oder mit verdünnter Schwefelsäure mit Silbernitratlösung titriert (S. 487).

b) Sulfat. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc-Soda, resp. 100 ccm (= 10 g Soda) bei Ammoniaksoda werden mit Salzsäure eben

[1]) Von in früheren Zeiten vorgekommenen groben Verunreinigungen der Leblanc-Soda mit Bestandteilen wie Schwefeleisen, Cyaneisen-Verbindungen usw. kann jetzt abgesehen werden.

schwach sauer gemacht und aus der heißen Lösung mit Chlorbaryumlösung gefällt.

c) Bicarbonat. Dieses kann nur (in geringen Mengen) in Ammoniaksoda vorkommen und wird nach S. 564 bestimmt, wobei man mindestens 5 g und zwar in kaltem Wasser und ohne Umschütteln auflösen muß.

d) Ätznatron kann nur in (unvollständig carbonisierter) Leblanc-Soda vorkommen und wird in 100 ccm der Lösung (= 10 g Soda) nach S. 510 bestimmt.

e) Schwefelnatrium bestimmt man nach Lestelle (Compt. rend. **55**, 739; 1862), dessen Verfahren sich gut bewährt hat, in 100 ccm = 5 g durch Titrieren mit ammoniakalischer Silberlösung, welche im Liter 13,82 g Ag enthält und pro Kubikzentimeter 0,005 g Na_2S anzeigt. Man erhitzt die Sodalösung zum Sieden, setzt Ammoniak zu und tröpfelt die Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette zu, so lange, bis kein neuer schwarzer Niederschlag von Ag_2S entsteht. Um dies genauer beobachten zu können, filtriert man gegen das Ende der Operation und titriert das Filtrat weiter; dies wird nach Bedarf öfters wiederholt. Jedes Kubikzentimeter der Silberlösung zeigt 0,1 Proz. Na_2S in der Soda an.

Zur Bereitung der ammoniakalischen Silberlösung löst man 13,82 g Feinsilber in reiner Salpetersäure, versetzt die Lösung mit 250 ccm Ammoniakflüssigkeit und verdünnt alsdann auf 1 Liter. Jedes Kubikzentimeter hiervon zeigt 0,005 g Na_2S, resp. in unserem Falle 0,1 Proz. Na_2S in der Soda an.

f) Schwefligsaures Natron. 50 ccm des Filtrates (= 5 g Soda) werden mit Essigsäure angesäuert, Stärkelösung zugesetzt und mit $^1/_{10}$-Jodlösung bis Blau titriert. Jedes Kubikzentimeter der $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zeigt 0,0063035 g Na_2SO_3 oder hier = 0,1261 Proz. an. Man kann auch die bei Rohsoda (S. 510) erwähnte Jodlösung von 3,2514 g Jod im Liter anwenden, von welcher ein Kubikzentimeter 0,001615 g Na_2SO_3 oder hier 0,0323 Proz. anzeigt. Hiervon muß man den (sehr geringen) Betrag von e) abziehen, wobei man 1 ccm der Silberlösung = 1,3 ccm der $^1/_{10}$ N.-Jodlösung oder = 5,0 der schwächeren Jodlösung berechnet.

g) Kieselsaures Natron und Natriumaluminat. 100 ccm Filtrat (= 10 g Soda) werden in einer geräumigen, gut 1 Liter fassenden Porzellanschale[1]) mit Salzsäure nach und nach sauer gemacht, zur Trockne auf dem Wasserbade verdampft, völlig ausgetrocknet und alsdann die Kieselsäure und im Filtrate die Tonerde auf bekannte Weise bestimmt.

[1]) Wegen der bekannten lösenden Wirkung von Sodalösungen auf Glas wird man diese beiden, übrigens nur selten ausgeführten Bestimmungen besser mit einer besonderen, gleich in der Porzellanschale oder einer Platinschale gelösten Menge von 10 g Soda vornehmen. Bei der geringen Menge der Kieselsäure kommt deren Einfluß auf die Trennung von Carbonat und Ätznatron nicht in Betracht.

2. Das Unlösliche (Böckmann). Man befeuchtet das Filter wieder mit Wasser und löst Eisenoxyd, Tonerde, kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia durch Zusatz von Salzsäure. Das Filter wird vollständig mit warmem Wasser ausgewaschen und alsdann von neuem getrocknet und gewogen, wobei wieder das andere Filter als Tara dient. Man erfährt so Sand + Kohle. Das Tarafilter wird nun im Platintiegel verascht und das Gewicht dieser Asche ermittelt. Alsdann verbrennt man auch das Sand und Kohle enthaltende Filter im Platintiegel, wägt nach vollendeter Veraschung und zieht vom erhaltenen Gewichte das doppelte Gewicht der Asche des Tarafilters ab. Man erfährt so den aus Sand bestehenden Glührückstand und durch Differenz die Kohle.

Das salzsaure Filtrat wird nun auch bei sogenannten „vollständigen" technischen Sodaanalysen meistens nicht eingehender auf seine vier Einzelbestandteile untersucht, sondern man begnügt sich, in demselben das Eisenoxyd nach S. 464 titrimetrisch zu ermitteln und (unter Vernachlässigung des Gehaltes an Tonerde und Magnesiumcarbonat) den Rest des Unlöslichen (nach Abzug von Sand, Kohle und Eisenoxyd) als Calciumcarbonat zu verrechnen, was für technische Zwecke vollkommen zulässig ist.

Es erübrigt hier noch, einige Worte über die Bestimmung des kohlensauren Natrons zu sagen. Bei Ermittelung des sog. „Gesamttiters", d. h. des Titers der unfiltrierten Soda (siehe S. 543), kann als Soda mit titriert werden: kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia und die Sesquioxyde des in Wasser Unlöslichen, ferner Ätznatron, Natriumbicarbonat, Schwefelnatrium, schwefligsaures Natron, kieselsaures Natron und Natriumaluminat. Ermittelt man den Titer der filtrierten Soda, so fällt natürlich der Einfluß der oben genannten Bestandteile des Unlöslichen weg. Aber überhaupt spielt bei normal fabrizierter Ammoniak- und Leblanc-Soda (sofern man es bei letzterer nicht mit schlechter Sekundaqualität zu tun hat) dieser Einfluß der genannten unlöslichen und löslichen Bestandteile auf den Titer keine große Rolle. Hat man beispielsweise ermittelt, daß der „Gesamttiter" einer Soda (d. h. also einschließlich des Unlöslichen) 98,4° ist, und hat diese Soda 0,33 Proz. in Wasser Unlösliches, so zieht man rund 0,3° ab und nimmt rund 98,1 Proz. kohlensaures Natron an. Eine 98er Soda muß, wenn man den „löslichen Titer", also der Soda in filtrierter Lösung, ermittelt, mindestens 98° haben, und man kann diese letzteren dann unbedenklich als „kohlensaures Natron" (natürlich im technischen, nicht im streng chemischen Sinne) bezeichnen, da die übrigen in Wasser löslichen Verunreinigungen nicht nur in minimalen Mengen in normaler Soda enthalten sind, sondern auch — wenn man von der Verwendung der Soda zur Krystallsodafabrikation absieht — bei allen anderen wichtigeren technischen Verwendungsarten gerade ebenso wie das ihnen äquivalente Natriumcarbonat wirken.

Will man aber in Ausnahmefällen den Gehalt an Natriumcarbonat möglichst genau ermitteln, so ergibt sich die indirekte Be-

rechnung desselben mit Hilfe des Gesamttiters oder des wasserlöslichen Titers und der gefundenen Gehalte sämtlicher obengenannter, den Titer beeinflussender Substanzen, für welche man ihre dem Natriumcarbonat äquivalenten Mengen abzuziehen hat, von selbst. Die direkte Bestimmung des Natriumcarbonates, resp. des Kohlensäuregehaltes der Soda nimmt man am sichersten gasvolumetrisch nach der Methode von Lunge und Rittener (S. 180) vor.

Man verlangt von einer guten Soda gegenwärtig, daß sie nicht über etwa 0,4 Proz. in Wasser Unlösliches und über etwa 0,1 Proz. in Salzsäure Unlösliches und nicht über ca. 0,02 Proz. Eisenoxyd habe. Die Ammoniaksoda und speziell die Solvay sche Soda geht beträchtlich unter diese Maxima herab.

Sulfat findet sich in der Ammoniaksoda, falls es nicht absichtlich zugesetzt wurde, nicht oder nur in weniger als 0,1 Proz. betragenden Spuren. Die beste Leblanc - Soda zeigt einen Gehalt von $^1/_2$—1 Proz. Sulfat; die geringeren Sorten können 8 Proz. und noch mehr davon enthalten.

Kochsalz enthält die Ammoniaksoda von $^1/_2$ bis ca. $2^1/_2$ Proz., je nachdem es 98er oder 96/98er Soda ist. Gute Leblanc - Soda enthält etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Proz. Na Cl.

Es mögen schließlich noch verschiedene von Lunge (Handb. d. Sodaind., 3. Aufl., II, 622) mitgeteilte physikalische und qualitative Prüfungen der (bekanntlich nur von der Leblanc - Sodaindustrie erzeugten) Sekundasoda folgen, die allerdings wesentlich auf das englische, nicht auf das reinere deutsche Fabrikat passen.

Eine gute Sekundasoda soll schon in der Hitze, sicher aber beim Erkalten weiß, nicht gelb oder gar rötlich sein; so weiß wie raffinierte oder „prima“ Ware kann man es natürlich nicht verlangen. Übrigens ist häufig ein gelbliches Sodasalz besser carbonisiert als ein rein weißes; dies wird der Fall sein, wenn Eisenoxydsalze in größerer Menge vorhanden sind, deren Farbe in dem Sodasalz jedoch verschwindet; erst wenn durch stärkeres Kalzinieren die Salze in Eisenoxyd übergegangen sind, wird die gelbliche Farbe hervortreten. Häufig ist die Farbe bläulich, was entweder von etwas Ultramarin oder von mangansaurem Natron herkommen kann, welche sich ja schon in der rohen Soda bilden oder zuweilen sogar absichtlich zugesetzt werden. Wenn die Soda aber grau ist, so deutet dies auf schlechtes Carbonisieren und Kalzinieren; sie wird dann meist viel Ätznatron und unoxydierte Schwefelverbindungen enthalten. Gutes Sodasalz soll nach dem Mahlen nur wenige schwarze oder rote Punkte zeigen. Sein Gehalt an Ätznatron soll, außer bei „kaustischem Sodasalz“ oder „Kasseler Soda“ 2 Proz. unter keinen Umständen übersteigen; wenn es für die Fabrikation von Krystallsoda bestimmt ist, so wird manchmal ein Maximum von 1 Proz. Na_2O als Na OH verlangt, welches übrigens gar nicht leicht innezuhalten ist, wenn, wie am Tyne, sämtliche Mutterlaugen mit hineingearbeitet sind und mit Sägespänen, nicht mit Gas, carbonisiert worden ist; nur bei

Mactears mechanischem Kalzinierofen geht es leicht an. Schwefelnatrium darf in einer auch nur mittelmäßig kalzinierten und carbonisierten Soda mit Bleipapier usw. gar nicht nachzuweisen sein; eine Lösung von 1 g z. B., mit etwas Stärkelösung versetzt, soll durch den ersten Tropfen Jodlösung gebläut werden. Besser als Bleipapier ist eine alkalische Bleilösung (Bleioxydnatron). Ganz geringe Mengen von niedrigeren Oxydationsstufen fehlen übrigens nie in einer Soda von eben beschriebener Herkunft, sind aber nur nachzuweisen, wenn man größere Quantitäten, z. B. 50 g, in Arbeit nimmt. Man wird eine Sekundasoda noch immer für völlig probehaltig ansehen, wenn sie nicht über 0,1 Proz. oxydierbare Schwefelverbindungen enthält; für die meisten Fälle schadet sogar das Zwei- oder Dreifache dieser Menge gar nichts.

Natriumthiosulfat kann in einer kalzinierten Soda nicht vorkommen, da es schon im Anfang der Glühperiode zerstört wird. Schwefligsaures Natron kommt dagegen fast regelmäßig, wenn auch in sehr kleinen Mengen, in der Sekundasoda des Handels vor (nachzuweisen durch Jodlösung oder andere bekannte Mittel).

Von unlöslichen Substanzen soll eine gute Sekundasoda nicht mehr als 1—$1^1/_4$ Proz. enthalten; $1^1/_2$ Proz. ist schon als Maximum anzusehen. Sie bestehen größtenteils aus Calciumcarbonat, daneben auch etwas Tonerde mit etwas Kieselsäure, aber nur minimalen Mengen von Eisenoxyd, außer bei rotgelben, sehr schlecht aussehenden Sorten.

Die Feuchtigkeit soll bei frischer Soda nicht $^1/_4$—$^1/_2$ Proz. und bei guter Verpackung selbst nach einiger Zeit nicht viel über 1 Proz. betragen. Bei 2 Proz. Feuchtigkeit ist die Soda häufig schon klumpig und mißfarbig. (Wie schon S. 546 erwähnt, kann Soda bis zu 10 Proz. Feuchtigkeit mit Leichtigkeit beim Lagern an feuchter Luft aufnehmen.)

Die beiden stets in der Soda vorkommenden indifferenten Salze, das Chlornatrium und Natriumsulfat, üben fast nie einen schädlichen, aber auch keinen nützlichen Einfluß aus, wenigstens in den Mengen, in welchen sie in gewöhnlicher (nicht absichtlich in der Grädigkeit reduzierter) Soda vorkommen.

Prüfung der chemisch-reinen Soda.

Das für analytische Zwecke in der Regel benutzte Natrium carbonic. puriss. enthält nach Krauch (Prüfung der chem. Reagenzien, 2. Aufl. S. 192) noch minimale Spuren von Eisen, Salz und Sulfat. Man sollte deshalb für Titerstellungen u. dgl. stets nur das vollständig reine und vollständig entwässerte Natrium carbonic. chem. pur. sicc. anhydr. pro analysi verwenden. Kißling (Chem.-Ztg. **14**, 136; 1890) fand das E. Merck'sche (aus dem Natr. carbonic. chem. pur. cryst. hergestellte) Natrium carbonic. sicc. pulv. chem. pur. (pro analysi) nur aus Natrium, Kohlensäure und Wasser bestehend; das Salz verlor bei 150° 0,63 Proz. CO_2 und 14,76 Proz. (entsprechend einem Molekül) Wasser, enthielt daher etwas Bicarbonat. Das Natrium carbonic. pur. sicc. anhydr. der Listen hat nach Krauch (l. c.) noch 2—3 Proz. H_2O.

Bei den im nachfolgenden angegebenen Prüfungsvorschriften sind die im Krauchschen und Merckschen Buche verzeichneten mit einem * kenntlich gemacht.

Wasserunlösliches (Merck)*. 20 g sollen sich in 80 ccm Wasser klar und farblos lösen.

Silikat (Merck)*. 20 g kryst. Natriumcarbonat werden in einer Platinschale in 30 ccm Salzsäure (D. 1,124) gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Abdampfrückstand wird eine halbe Stunde bei 120° getrocknet und sodann in 3 ccm Salzsäure und 50 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung soll vollständig klar sein.

Sulfat (Merck)*. 10 g werden in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit 10 ccm Salzsäure (1,124) schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt und Chlorbaryum zugefügt; nach 12 stündigem Stehen zeigt sich keine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt.

Nitrat (Merck)*. Man löst 1 g in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und schichtet diese Flüssigkeit auf 5 ccm einer Lösung von 0,5 g Diphenylamin in 100 ccm konz. Schwefelsäure und 20 ccm Wasser. An der Berührungsstelle beider Schichten darf eine blaue Färbung nicht eintreten.

Chlornatrium*. Die schwach saure Lösung von 2 g in 20 ccm Wasser und verdünnter Salpetersäure wird durch salpetersaures Silber nicht verändert.

Arsen*. 5 g Zinc. met. granulat. arsenfrei werden in eine etwa 200 ccm fassende Entwicklungsflasche des Marshschen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwicklung mit verdünnter Schwefelsäure (1:3 Tl. Wasser) in Gang gesetzt; nachdem der Apparat und die Reagenzien in üblicher Weise geprüft sind, löst man 15 g Soda in wenig Wasser, übersättigt diese Lösung mit verdünnter reiner Schwefelsäure, gibt sie in den Marshschen Apparat und hält die langsame Gasentwickelung ca. $^1/_2$ Stunde im Gange; nach dieser Zeit darf sich kein Arsenanflug in der Reduktionsröhre zeigen.

Lösliche organische Eisenverbindungen. 25 g Soda werden in 100 ccm lauwarmem destillierten Wasser gelöst und je 2 Tl. der durch ein Faltenfilter filtrierten Sodalösung mit etwa 1 Tl. frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Die Flüssigkeit darf auch nach etwa einer Stunde keine grünliche oder gar schwärzliche Färbung annehmen, soll vielmehr vollkommen farblos bleiben. Durch eine Vorprüfung hat man sich zu überzeugen, daß das destillierte Wasser mit dem Schwefelwasserstoffwasser auch nach längerer Einwirkung vollkommen klar und farblos bleibt.

Krauch (l. c.) prüft auf schwere Metalle überhaupt in ähnlicher Weise. 20 g Soda werden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Salzsäure (D. 1,124) versetzt und Schwefelwasserstoffwasser zugegeben, wobei sich keine Veränderung zeigen darf. Auch auf Zusatz von 5 ccm Ammoniak und Schwefelammonium soll kein Niederschlag und keine Trübung oder grüne Färbung eintreten.

Phosphat (Merck)*: 20 g werden in 50 ccm Salpetersäure (D. 1,153) gelöst und 50 ccm einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon zugegeben. Man stellt die Flüssigkeit bei 40° C. 2 Stunden beiseite, wobei sich kein Niederschlag zeigen darf.

Ammoniumsalze. Nach Krauch (l. c.) erhitzt man einige Gramme Soda im Reagensglase, in dessen oberem, lose verschlossenen Teile befeuchtetes Kurkumapapier eingeklemmt ist. Man kann auf diese Weise noch $^1/_{50}$ Proz. Ammoniak nachweisen, während man ohne Zuhilfenahme des Reagenspapieres in derselben Probe höchstens noch 1 Proz. Ammoniumsalz durch den Geruchsinn wahrnehmen soll. Jedenfalls aber wird diese Geruchsprobe unvergleichlich schärfer, wenn man die zu prüfende Soda in Wasser löst (etwa 10 g in 500 ccm Wasser) und in dem S. 381 f. beschriebenen einfachen Destillationsapparate für die Ulsch sche Methode der Salpeterbestimmung (selbstverständlich ohne allen weiteren Zusatz) destilliert, wobei man zeitweise das in die Vorlage tauchende Glasrohr herausnimmt und die dem Rohre entweichenden Dämpfe auf den Geruch prüft.

Nach Merck darf bei Zusatz von 1 ccm Neßlers Reagens (10 g Mercurijodid mit Wasser verrieben, in eine Flasche gespült, mit 5 g Jodkalium versetzt, hierauf 20 g Natriumhydrat in wenig Wasser gelöst zugefügt, auf 100 ccm gebracht und die geklärte Flüssigkeit im Dunkeln aufbewahrt) zu einer Lösung von 10 g Soda in 50 ccm Wasser keine Veränderung eintreten.

Kalk und Magnesia (Merck)*. Die Lösung von 10 g Natriumcarbonat in 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (D. 1,124) wird mit 5 ccm Ammoniaklösung (D. 0,96) und Ammonoxalatlösung versetzt. Die Flüssigkeit muß vollkommen klar bleiben und darf auch durch Ammonphosphatlösung keine Veränderung erleiden.

Thiosulfat*. Man prüft die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 : 50) mit Silbernitrat. Zeigt sich hierbei nach mehreren Minuten nur eine weißliche Opaleszenz (Chlor), so ist weder Thiosulfat noch Arsen in merklicher Menge zugegen. Eine rötliche oder gelbliche Trübung zeigt Arsen an, und eine braune oder schwarze Trübung deutet auf Thiosulfat. (Vgl. auch S. 563.)

Kalium*. Durch Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, darf die durch die Soda gelb gefärbte Flamme nicht oder nur vorübergehend rot erscheinen. Nach Krauch genügen schon Bruchteile eines Prozentes von Kalisalzen, um die rote Kaliflamme bei diesem Versuche dauernd zu erkennen.

Ätznatron*. Spuren hiervon weist man qualitativ am besten mit dem Dobbinschen Reagens (ammoniakhaltiges Kaliumquecksilberjodid) nach. Kißling (Chem.-Ztg. **14**, Rep. 136; 1890) gibt zu seiner Bereitung folgende Vorschrift: Eine Lösung von 5 g Kaliumjodid wird mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, von welchem man abfiltriert. Sodann gibt man 1 g Ammoniumchlorid hinzu und versetzt vorsichtig mit so viel einer verdünnten Natronlauge, bis abermals ein bleibender Nieder-

schlag entsteht. Man filtriert hiervon ab und verdünnt das Filtrat auf 1 l. Um Soda auf Ätznatron zu prüfen, gibt man etwas Sodalösung auf ein Uhrglas und fügt das Dobbinsche Reagens hinzu. Die geringsten Spuren Alkalihydrat verraten sich hierbei durch Gelbfärbung.

Nach Merck löst man in einem Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt 3 g kryst. Natriumcarbonat in 50 ccm Wasser, versetzt die Flüssigkeit mit einer Lösung von 6 g kryst. Baryumchlorid in 30 ccm Wasser und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nach gutem Umschütteln filtriert man und versetzt 50 ccm des Filtrats mit Phenolphtaleinlösung. Die Flüssigkeit darf sich nicht rot färben.

B. Krystallsoda.

Die Krystallsoda des Handels besteht im wesentlichen aus dem zehnfachen Hydrat, Na_2CO_3, $10\,H_2O$, das im chemisch reinen Zustande 21,666 Proz. Na_2O, 15,376 Proz. CO_2 (zusammen also 37,042 Proz. Na_2CO_3) und 62,958 Proz. H_2O entspricht. Über seine Eigenschaften vgl. z. B. Lunges Handb. der Sodaindustrie II, 36; in demselben Werke (II, 645) sind auch einige besondere Formen der Krystallsoda und Waren mit geringerem Krystallwassergehalt beschrieben, von denen die wichtigste das „Crystal Carbonate" mit 82,0 Proz. Na_2CO_3 und 17 Proz. H_2O (im wesentlichen Na_2CO_3, H_2O) ist, die aber keine irgend bedeutende Rolle im Handel spielen.

Die Krystallsoda des Handels enthält selten den theoretischen Wassergehalt, sondern entweder, da sie meist nur bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist, einen kleinen Überschuß von Wasser, der aber nie 1 Proz. überschreiten sollte, oder aber, wenn sie zu lange an der Luft gelegen hat, infolge von Verwitterung etwas zu wenig Wasser, worüber sich die Käufer allerdings nicht beklagen sollten. Da die verwitterte Soda etwas unscheinbar aussieht, so mögen solche Klagen immerhin vorkommen.

Die Handelsware ist nie frei von Chlornatrium und Natriumsulfat. Der Gehalt an dem ersteren soll nicht wesentlich über 0,5 Proz. steigen. Derjenige an Natriumsulfat wird, da dies zur Erzielung harter Krystalle notwendig ist (vgl. Lunges Handb. d. Sodaind. II, 639) selten unter 1 Proz. betragen und kann bis 2 Proz. steigen. Ein höherer Gehalt an Natriumsulfat ist als unstatthaft zu bezeichnen, um so mehr, als diese Verfälschung bisweilen absichtlich vorgenommen wird. Man kann verlangen, daß eine Krystallsoda des Handels, mit Rücksicht auf alle Verunreinigungen, jedenfalls nicht unter 34 Proz. Na_2CO_3 titrieren soll; meist wird sie 35 Proz. zeigen, bei verwitterter Ware natürlich mehr. Die Fabrikanten würden gern einen Spielraum bis hinunter auf 32 Proz. haben, der ihnen aber nicht immer bewilligt werden wird.

Die Bestimmung des alkalimetrischen Titers sowie der Verunreinigungen geschieht ganz wie bei der kalzinierten Soda.

Gröbere Verunreinigungen, wie Unlösliches, Eisen usw., die früher bei der ziemlich roh fabrizierten, gelblichen englischen Krystallsoda

häufig vorkamen, werden in guter, weißer, durchscheinender Ware, wie sie heut allgemein ist, nicht anzunehmen sein. Die gelbliche Farbe kann übrigens teilweise von organischen Substanzen herrühren.

Die „chemisch reine Krystallsoda" (Natrium carbon. cryst. chem. pur.) wird wie S. 554 ff. geprüft.

C. Kaustische Soda (Ätznatron).

Das chemisch reine Natriumhydrat wird nur durch Behandlung von Natriummetall mit Wasser erhalten und ist nicht Gegenstand des Großhandels. Über seine Eigenschaften vgl. Lunges Sodaindustrie II, 69 ff., wo auch die von Gerlach ermittelten Siedepunkte der Natronlaugen angegeben sind.

Die folgende Tabelle zeigt den Gehalt der Lösungen von reinem Ätznatron bei 15°. Doch muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß die technischen Laugen in diesem Falle noch mehr als bei Soda, den Säuren etc. von den Eigenschaften der reinen Substanz abweichen. Eine ausführliche Tabelle über die Veränderung des spezifischen Gewichts der Ätznatronlaugen durch die Temperatur findet sich in Lunge und Berl's Taschenbuch 4. Aufl. S. 210—214.

Die Probenahme bei den in eisernen Trommeln verpackten Blöcken von kaustischer Soda ist natürlich nicht nach den im allgemeinen Teile entwickelten Regeln durchzuführen. Man muß beachten, daß der Inhalt einer Trommel durchaus nicht eine gleichförmige Zusammensetzung in allen seinen Teilen zeigt. Die schnell erstarrten, dem Boden und den Seitenwandungen der Trommel zunächst befindlichen Teile repräsentieren am besten die durchschnittliche Zusammensetzung. Anders dagegen ist es mit der mehr im Innern befindlichen Masse, wo das Erstarren langsamer erfolgte. Dadurch haben die Verunreinigungen, besonders Chlorid und Sulfat, Zeit, sich in den am längsten flüssig bleibenden Kern zurückzuziehen, so daß die Zusammensetzung eine ungleichmäßige wird. Man muß deshalb die Proben für Verkaufszwecke aus den Trommeln an möglichst vielen Stellen entnehmen, am sichersten im noch geschmolzenen Zustande. Für den inneren Fabrikgebrauch schöpft man am besten aus jedem Kessel während des Entleerens drei Proben von oben, von der Mitte und von unten, gießt eine nach der anderen auf eine Platte (wobei sie sich, da sie inzwischen erstarren, später leicht voneinander absondern lassen) und benutzt die mittlere Probe vorzugsweise zur Analyse.

Die Muster ziehen selbst in wohlverschlossenen Flaschen leicht an der Oberfläche Feuchtigkeit und Kohlendioxyd an, was sich durch das Entstehen einer blinden Kruste zeigt. Diese Kruste muß vor dem Abwägen der Proben durch Abkratzen entfernt werden.

Nach Böckmann soll man ein (zur Verhütung von Wasseranziehung selbstverständlich sehr rasches) vorheriges oberflächliches Pulvern der Probe vornehmen, weil, wenn man die einzelnen kleinen

Spezifische Gewichte von Ätznatronlösungen bei 15°.

NB. Diese Tabelle gilt nur für Lösungen von ganz reinem NaOH. Für 0—28 % berechnet nach R. Wegscheiders Formel:

$$d\,t = d_w^t + (0.0116027 - 0.0^4 25111\,t + 0.0^6 10222\,t^2)\,P - (0.0^4 10817 - 0.0^6 36748\,t + 0.0^9 2034\,t^2)\,P^2.$$

(Monatshefte f. Chem. **27**, 25; 1905), für Prozentgehalte von 28—33 % nach Versuchen von G. Lunge und von 33—39 % nach Versuchen von W. R. Bousfield und Th. M. Lowry (Phil. Trans. **204**, 253; 1905) für steigende Baumégrade.

Spezifisches Gewicht	Baumé	Prozent Na_2O	Prozent NaOH	1 cbm enthält kg	
				Na_2O	NaOH
1.007	1	0.46	0.59	4.6	6.0
1.014	2	0.93	1.20	9.4	12.0
1.022	3	1.43	1.85	14.6	18.9
1.029	4	1.94	2.50	20.0	25.7
1.036	5	2.44	3.15	25.3	32.6
1.045	6	2.94	3.79	30.7	39.6
1.052	7	3.49	4.50	36.7	47.3
1.060	8	4.03	5.20	42.7	55.0
1.067	9	4.54	5.86	48.4	62.5
1.075	10	5.10	6.58	54.8	70.7
1.083	11	5.66	7.30	61.3	79.1
1.091	12	6.25	8.07	68.3	88.0
1.100	13	6.81	8.78	74.9	96.6
1.108	14	7.36	9.50	81.5	105.3
1.116	15	7.98	10.30	89.0	114.9
1.125	16	8.57	11.06	96.4	124.4
1.134	17	9.22	11.90	104.6	134.9
1.142	18	9.84	12.69	112.5	145.0
1.152	19	10.46	13.50	120.5	155.5
1.162	20	11.12	14.35	129.2	166.7
1.171	21	11.74	15.15	137.5	177.4
1.180	22	12.40	16.00	146.3	188.8
1.190	23	13.11	16.91	156.0	201.2
1.200	24	13.80	17.81	165.6	213.7
1.210	25	14.50	18.71	175.5	226.4
1.220	26	15.23	19.65	185.8	239.7
1.230	27	15.97	20.60	196.6	253.6
1.241	28	16.70	21.55	207.2	267.4
1.252	29	17.43	22.50	218.2	281.7
1.263	30	18.21	23.50	230.0	296.8
1.274	31	18.97	24.48	241.7	311.9
1.285	32	19.77	25.50	254.0	327.7
1.297	33	20.60	26.58	267.2	344.7
1.308	34	21.43	27.65	280.0	361.7
1.320	35	22.35	28.83	295.0	380.6
1.332	36	23.25	30.00	309.7	399.6
1.345	37	24.18	31.20	325.2	419.6
1.357	38	25.19	32.50	341.8	441.0

Spezifisches Gewicht	Baumé	Prozent Na_2O	Prozent NaOH	1 cbm enthält kg	
				Na_2O	NaOH
1.370	39	26.14	33.73	358.1	462.1
1.383	40	27.13	35.00	375.2	484.1
1.397	41	28.18	36.36	393.7	507.9
1.410	42	29.18	37.65	411.4	530.9
1.424	43	30.27	39.06	431.0	556.2
1.438	44	31.37	40.47	451.1	582.0
1.453	45	32.57	42.02	473.2	610.6
1.468	46	33.77	43.58	495.7	639.8
1.483	47	35.00	45.16	519.1	669.7
1.498	48	36.22	46.73	542.6	700.0
1.514	49	37.52	48.41	568.1	732.9
1.530	50	38.83	50.10	594.1	766.5

Ist die Natronlauge CO_2-haltig, so sind bei 20° C zu den in der vorstehenden Tabelle angegebenen spezifischen Gewichten die folgenden Werte zu addieren (Wegscheider).

Prozente NaOH aus dem Gesamttiter	Prozente CO_2					
	0.5	1	2	3	4	5
1	0.002	—	—	—	—	—
10	3	0.005	0.010	0.016	0.021	0.027
20	3	6	12	19	25	32
28	3	7	14	21	28	35

Diese Tabelle kann ohne erheblichen Fehler auch für Temperaturen zwischen 0° und 30° benutzt werden; für Lösungen unter 12 % NaOH oder unter 0.8 % CO_2 auch bis 100°. Für NaOH- oder CO_2-reichere Laugen dient folgende Interpolationstabelle:

Prozente NaOH aus dem Gesamttiter	Prozente CO_2			
	0.5	1	3	5
	60° C			
1	0.002	—	—	—
10	2	0.005	0.016	0.027
20	3	6	17	30
28	3	6	19	32
	100° C			
1	0.002	—	—	—
10	2	0.005	0.015	0.027
20	2	5	16	27
28	2	5	16	28

Stückchen statt des homogeneren groben Pulvers der Reihe nach für die Bestimmungen abwägen wollte, man Differenzen bis zu 1 Proz. des Gesamtresultates bei Wiederholung derselben Analysen mit neuen Mengen Substanz konstatieren könne. Aber diese Vorschrift ist nicht zu empfehlen, da trotz aller Eile beim Pulvern durch Anziehung von Wasser und Kohlendioxyd erheblich größere Fehler als 1 Proz. verursacht werden können.

Die chemische Prüfung der kaustischen Soda beschränkt sich in der Regel auf die Ermittelung der Gesamtalkalinität und des Ätznatrons (oder richtiger des nutzbaren Natrons einschließlich Natriumsilikat und Natriumaluminat). Außerdem kann man Chlornatrium, Natriumsulfat und Wasser bestimmen. Die sonstigen in geringer Menge sich findenden Verunreinigungen werden nur ausnahmsweise und dann nach den bei Rohsoda und Soda angegebenen Methoden bestimmt.

Man löst 50 g der, wie oben beschrieben, durch Abschaben von der äußeren veränderten Kruste befreiten Stückchen des Musters zu einem Liter auf und pipettiert davon einzelne Proben heraus.

1. Der Gesamttiter wird in 50 ccm der Lösung = 2,5 g der Substanz durch $^1/_1$ Normalsäure und Methylorange bestimmt. Das Resultat wird, wie S. 544 angeführt, verschieden ausgerechnet, nämlich in Deutschland auf Proz. Natriumcarbonat, in England nominell auf Proz. Na_2O, in Frankreich auf Grade Descroizilles.

2. Das wirklich als NaOH vorhandene Natron kann man auf verschiedenen Wegen bestimmen, wobei man neben dem Na OH nur auf Carbonat Rücksicht zu nehmen braucht, da die praktisch vorkommenden Mengen von Silikat und Aluminat verschwindend klein sind (außer im Bodensatz, S. 536).

Die genaueste Methode ist die Bestimmung der Kohlensäure und Austreibung mittels einer stärkeren Säure, entweder gewichtsanalytisch nach Fresenius-Classen oder weit schneller und auch zuverlässiger nach Lunge und Rittener (S. 180).

Fast ebenso genau ist die Titration nach Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum und Phenolphtalein durch Salzsäure, nach S. 92 u. 510, wobei das Ätznatron direkt gefunden wird.

Nicht ganz so zuverlässig, aber für die tägliche Betriebskontrolle wegen der schnellen Ausführung und der Kontrolle von Nr. 1 zu empfehlen ist das S. 93 erwähnte Verfahren. Man titriert 50 ccm obiger Lösung, am besten auf nahe an 0° abgekühlt, zuerst mit Salzsäure und Phenolphtalein, bis die rote Färbung eben verschwunden ist, was eintritt, wenn das NaOH abgesättigt und das vorhandene Na_2CO_3 in $NaHCO_3$ übergegangen ist; hierzu brauche man n ccm. Dann setzt man Methylorange zu und titriert weiter bis zum Auftreten der Rotfärbung, wobei man im ganzen m ccm Säure verbraucht; 2 (m — n) entspricht dann dem vorhandenen Na_2CO_3 und 2 n — m dem vorhandenen Na OH.

3. Die Bestimmung von Chlorid, Sulfat und anderen Bestandteilen erfolgt wie bei Soda S. 550.

4. Wasser (nach Böckmann). Ätznatron, so wie es dem analysierenden technischen oder Handelschemiker zur Untersuchung vorgelegt wird, kann bis zu 30 Proz. Wasser enthalten. Dies wird namentlich der Fall sein, wenn Proben von reklamierenden Klienten in schlecht verschlossenen Büchsen usw. eingeschickt werden. Man kann nun nicht genau den Wassergehalt durch direktes Erhitzen im Porzellantiegel bestimmen, weil man dabei einen unvermeidlichen Verlust durch den feinen Sprühregen der bei dem Glühen mit den Wasserdämpfen mechanisch mit fortgerissenen festen Substanz hat. Umgekehrt wird man beim Erhitzen von kaustischer Soda im Trockenschranke auf etwa 140° eine Gewichtszunahme infolge Bildung von Carbonat sehr leicht, ja fast regelmäßig, wenn es sich um geringen Wassergehalt handelt, konstatieren. Man verfährt deshalb wie bei der Feuchtigkeitsbestimmung des Kochsalzes (S. 485). Etwa 5 g kaustische Soda werden auf dem genannten Sandbade in einem Erlenmeyer-Kolben von dort angegebenen Dimensionen 3—4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Trichter muß hierbei — im Gegensatze zu dem bei den Wasserbestimmungen des Salzes beobachteten Verfahren — stets aufgesetzt bleiben, um Kohlendioxyd-Absorption zu verhindern. Man läßt den Kolben schließlich samt aufgesetztem Trichter an freier Luft auf einer Marmorplatte erkalten und wägt zurück.

Kaustisches Sodasalz (Sels caustiques, Kasseler Soda) wird genau wie kaustische Soda untersucht.

D. Bicarbonat.

Das Natriumbicarbonat, $NaHCO_3$, enthält 36,90 Proz. Na_2O, 52,38 Proz. CO_2 und 10,72 Proz. H_2O. Es reagiert im ganz reinen Zustande, d. h. mit Kohlensäure vollständig gesättigt, gegenüber Lackmus alkalisch, gegenüber Phenolphtalein nach früherer Annahme neutral, rötet dies jedoch nach Küster (Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 143; 1896) in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur infolge von Hydrolyse. Siemens (Fischers Jahresb. **1897**, 455) bestätigt, daß selbst das reinste Bicarbonat Phenolphtalein rötet. Über seine Löslichkeit usw. vgl. Lunge, Sodaind. II, 46.

Beim Lagern des Pulvers an der Luft verliert es schon bei gewöhnlicher, viel schneller bei etwas höherer Temperatur an Kohlensäure. Ebenso geben seine wäßrigen Lösungen sehr schnell auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas CO_2 ab und enthalten dann merkliche Mengen von normalem Carbonat.

Das käufliche Bicarbonat ist sehr selten ganz frei von normalem Carbonat, soll aber nur eine sehr geringe Menge davon enthalten. Es soll sich völlig klar in Wasser lösen und nur eine spurenweise Reaktion auf Chlorid und Sulfat zeigen. Früher kam in dem (nach Deacon und Hurter direkt aus Leblancsodalaugen fabrizierten) Bicarbonat öfters Thiosulfat vor. In dem beim Ammoniaksodaverfahren gewonnenen Bicarbonat kommt ein wenig Ammoniak (Carbonat oder Chlorid) vor;

ein so hoher wie der von Lehmann (Chem. Ind. **10**, 58; 1887) gefundene Gehalt, nämlich 2,6 Proz. Ammoniumcarbonat, wird heut nicht mehr auftreten; schon ein viel kleinerer Gehalt an Ammoniak würde sich durch den Geruch verraten.

Selbstverständlich darf Bicarbonat, das ja zumeist für medizinische Zwecke oder als Backpulver usw. gebraucht wird, keine durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nachweisbaren Mengen von Metallverbindungen enthalten.

Die qualitative Prüfung des Bicarbonats erstreckt sich zunächst auf die Reaktionen auf Chlorid und Sulfat, die nur ganz unbedeutend sein sollen, ebenso Ammoniak usw. Thiosulfat weist Mylius (Fischers Jahresb. **1886**, 282) durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Zink nach, wobei dann H_2S entsteht und durch Bleipapier nachgewiesen wird. Wenig genau sind die Reaktionen von Salzer (Chem. Ind. **10**, 27; 1887): Zusatz eines Tropfens Jodlösung zu der kalt gesättigten Lösung, welche bei Anwesenheit von $Na_2S_2O_3$ das Jod entfärbt, und von Lüttge (Chem.-Ztg. **13**, Rep. 305; 1889): Zusatz von Baryumnitratlösung zu der mit Salzsäure übersättigten Lösung. Nach Musset (Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 311; 1890) verursacht die geringste Menge von Thiosulfat beim Verreiben von 5 g Bicarbonat mit 0,1 g Calomel und zwei Tropfen Wasser eine Graufärbung durch HgS.

Rhodansalz will Utescher (Apoth.-Ztg. **1888**, 610) durch Ausschütteln einer größeren Menge Bicarbonat mit Wasser in der salzsauren Lösung mit Eisenchlorid nachweisen.

Für die qualitative Nachweisung von normalem Carbonat im Bicarbonat kennt man mehrere Methoden. Diejenigen (recht zahlreichen), welche auf der Rötung von Phenolphtalein beruhen, müssen nach der Beobachtung von Küster (s. o.) unrichtig sein; sie werden daher hier nicht berücksichtigt. Die gewöhnliche Prüfung ist die mit Quecksilberchlorid; eine Lösung von Bicarbonat in 15 Tl. Wasser darf mit einer Lösung von Sublimat in 2 Tl. Wasser erst nach einigen Minuten eine weiße Trübung geben, welche allmählich braun wird. Aber diese Probe ist keinesfalls zuverlässig, ebenso wie alle anderen qualitativen Proben auf normales Carbonat; sicher ist nur eine quantitative Prüfung.

Ganz unzuverlässig ist die Nachweisung des normalen Carbonats durch Magnesiumsulfat. Besser soll nach Leys (Chem. Zentr.-Bl. **1898**, I, 752) die Reaktion mit gesättigter Calciumsulfatlösung sein, die mit Na_2CO_3 einen Niederschlag von amorphem $CaCO_3$ gibt, der von dem krystallinischen $CaSO_4$ leicht zu unterscheiden sei.

Kubli (ebend. **1898**, II, 641) will zu dieser Nachweisung salzsaures Chinin anwenden, das durch Bicarbonat, welches nicht mehr als 2 Proz. normales Carbonat enthält, nicht gefällt werde.

Die quantitative Analyse des Bicarbonats erstreckt sich auf Ermittlung des Gehaltes an nutzbarem Natron (den alkalimetrischen Titer) und an Kohlensäure. Eigentlich genügt schon die letztere Bestimmung für sich.

Die Bestimmung der Gesamtkohlensäure durch Austreibung und Gewichtsverlust in den bekannten Apparaten ist entschieden zu wenig genau. Zuverlässige Resultate bekommt man nur durch direkte Bestimmung der Kohlensäure, entweder gewichtsanalytisch durch Absorption in Natronkalk u. dgl. oder gasvolumetrisch nach Lunge und Rittener (vgl. S. 180).

Man kann ferner die S. 516 beschriebene Methode anwenden, muß aber, da dies eine vorgängige Lösung erfordert, einen Verlust von Kohlensäure bei dieser Operation vermeiden, weshalb man wie folgt verfährt.

Man wägt je 5,00 g in einem kleinen Becherglase und löst in einem großen, 900 bis 1000 ccm fassenden Becherglase in etwa 100 ccm vorher ausgekochtem und dann wieder abgekühltem destillierten Wasser von 15—20° Temperatur unter Vermeidung von Umschütteln, wobei man mittels eines Glasstabes vorsichtig und ohne jede stärkere Bewegung der Flüssigkeit das Auflösen des auf dem Boden des Becherglases noch ungelösten Bicarbonats durch Zerdrücken beschleunigt. Diese Vorsichtsmaßregeln sind zur Erzielung zuverlässiger Resultate durchaus notwendig, da sonst zu leicht das gelöste Bicarbonat Kohlensäure verliert. Das Wasser darf nicht unter 15° und nicht über 20° Temperatur haben; ist es kälter, so löst sich die bicarbonathaltige Soda zu schwierig, ist es wärmer, so tritt leicht Kohlensäureverlust des Bicarbonats ein.

Der Lösung setzt man die doppelte Menge reines Chlornatrium vom Gewichte des Bicarbonats zu, kühlt sie auf nahe an 0° ab, setzt Phenolphtalein zu und titriert mit $^1/_1$ N.-Salzsäure (wobei die Bürettenspitze in die Lösung eintauchen soll), bis die Rötung eben verschwunden ist (= a ccm Säure); darauf setzt man Methylorange zu und $^1/_1$ N.-Säure bis zum Farbenumschlag (Gesamtverbrauch = b ccm Säure). 2 a zeigt das vorhandene Na_2CO_3, b — 2 a das $NaHCO_3$ (vgl. S. 516).

Die Methode von Sundström, bei der zu der Lösung von Bicarbonat Ätznatron zugesetzt wird, bis alles in Na_2CO_3 verwandelt ist, was man durch Auftreten einer braunen Fällung mit Silbernitrat erfährt, ist von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 169; 1897) geprüft und brauchbar gefunden worden. Wir lassen sie hier fort, weil sie weniger bequem und keineswegs genauer als die eben beschriebene ist.

Sicherer geht man (siehe oben) durch die Bestimmung der Gesamtkohlensäure, die mindestens 50% betragen soll (Theorie 52,34%). Am besten ist die direkte Bestimmung der Bicarbonat-Kohlensäure für sich allein, wofür Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. **11**, 522; 1897) ein ebenso leicht und schnell auszuführendes wie genaues Verfahren angegeben hat. Diese Methode beruht einfach darauf, die Substanz auf bestimmte Temperatur zu erhitzen und das ausgetriebene Kohlendioxyd gasvolumetrisch zu bestimmen, was allerdings nur bei festem Bicarbonat, nicht bei Lösungen, angeht, aber bei ersterem nach den gegebenen Nachweisen außerordentlich genaue Resultate gibt.

Hierzu dient der in Fig. 151 gezeigte Apparat, der mit einem „Kugelnitrometer" (Fig. 68, S. 161) oder besser mit einem „Gasvolumeter" (S. 166) verbunden gedacht ist, aber ebensogut mit jedem anderen guten Apparate zum Messen oder Wägen von Kohlendioxyd verbunden werden kann.

Ein Glasrohr von 65 mm Länge und 6 mm Lichtweite ist an einem Ende durch eine Erweiterung mit dicht eingeriebenem Stopfen *a*, am anderen Ende durch eine 60 mm lange Kapillare *d* abgeschlossen. Der Stopfen *a* setzt sich in einen nicht eingeschliffenen, aber möglichst dicht in den Hohlraum passenden Glasstab *b* von 30 mm Länge fort: es bleibt

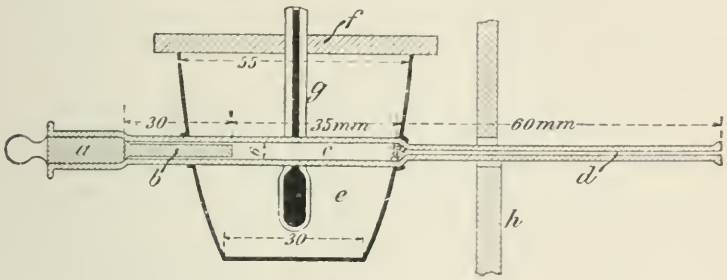


Fig. 151.

also noch eine freie Länge von 35 mm Länge auf 6 mm Durchmesser, welche nach der Kapillare zu durch ein wenig Asbest oder Glaswolle abgesperrt ist. Dieser Hohlraum faßt ungefähr 0,850 g gepulvertes Natriumbicarbonat, d. h. eine Menge, welche bei guter Ware etwas über 110 ccm Kohlendioxyd von 0° und 760 mm abgibt, also ein Volumen, welches sich gut zur Ablesung in dem bekannten „Universal-Gasvolumeter" eignet, dessen Teilung von 1—30 und von 100—140 ccm geht, während der Raum von 30—100 ccm durch eine Kugel eingenommen ist. Sollte dieser Hohlraum bei einem beliebigen Instrumente etwas zu klein oder zu groß ausgefallen sein, so kann man sich durch Abfeilen des Stopfens *b* im ersten oder durch Einstopfen von etwas mehr Glaswolle im zweiten Falle helfen.

Der Zweck der nicht eingeschliffenen Verlängerung des Stopfens *a*, also des Stabes *b*, ist der, daß man den Hohlraum *c* gut erhitzen kann, ohne ein Springen an der (dafür bekanntlich sehr empfindlichen) Schliffstelle *a* befürchten zu müssen; sowie der, daß man den (außerhalb des Luftbades befindlichen) Schliff *a* ohne jeden Anstand mittels Vaselin oder anderen Hahnfettes luftdicht halten kann.

Zur Erhitzung dient das Luftbad *e*, hergestellt aus einem Eisentiegelchen, in den auf zwei gegenüberliegenden Seiten entsprechende Löcher gebohrt sind, bedeckt mit der Asbestplatte *f*, durch die das Thermometer *g* hindurchgeht. Auf die Kapillare *d* steckt man die Asbestplatte *h*, welche bis unter die Flamme des den Tiegel *e* heizenden Brenners herabreicht und das Gasvolumeter vor einseitiger Erhitzung

schützt. Natürlich wartet man trotzdem nach jeder Operation mindestens 10 Minuten, ehe man einstellt und abliest.

Die Operation ist äußerst einfach. Man wägt das Röhrchen leer, füllt das Bicarbonat ein, sorgt durch einen Kautschukwischer oder dergleichen dafür, daß keine Substanz an den Wänden des von dem Stopfen *a b* eingenommenen Raumes hängen bleibt, setzt den mit ein wenig Vaselin u. dgl. bestrichenen Stopfen dicht ein, wägt wieder, steckt das Rohr in das Luftbad in der in der Figur gezeigten Art, also so, daß die Substanz vollständig zur Erhitzung kommt, und verbindet die Kapillare mit der Seitenkapillare des Gasvolumeters. Man evakuiert den kleinen schädlichen Raum zwei- oder dreimal durch Senken des „Niveaurohres" bis zum Eintritt der Barometerleere im Meßrohr, Abschluß gegen die Kapillare und Ausstoßen der Luft im Meßrohr unter Hebung des Niveaurohres. Drei solcher Evakuierungen lassen sich in einer Minute ausführen. Nun stellt man das Niveaurohr wieder tief und erhitzt das Luftbad mit einer mäßig großen Flamme, bis das Thermometer 260 bis 270° erreicht hat, was durchschnittlich 7 Minuten dauert. Die Erhitzung wird noch 3 Minuten fortgesetzt, worauf man den Hahn des Meßrohres nach der Kapillare zu abschließt, etwa 10 Minuten zur Ausgleichung der Temperatur wartet, das Niveaurohr und Reduktionsrohr in bekannter Weise so einstellt, daß die Reduktion auf 0° und 760 mm im trockenen Zustande geschieht, und das Gasvolum im Meßrohr abliest. Das Reduktionsrohr muß auf feuchtes Gas eingestellt sein, da ja hier immer ein solches entsteht; die Verdichtung von flüssigem Wasser ist jedoch stets so minimal, daß sie auf die Ablesung keinerlei Einfluß ausübt. Man kann nun schon aus dem abgelesenen Gasvolum die Bicarbonatkohlensäure sofort berechnen, da nach 3 maliger Evakuierung des ohnehin sehr kleinen schädlichen Raumes keine meßbare Luftmenge vorhanden ist. Man wird nach erfolgter Ablesung das Gas in ein mit Lauge gefülltes Orsatrohr übertreiben, um sich von der vollständigen Absorption des Kohlendioxydgases zu überzeugen. 1 ccm trockenes CO_2-Gas von 0° und 760 mm Druck wiegt 1,9768 mg, und dies entspricht 7,548 mg $NaHCO_3$. Mit dieser Zahl multipliziert man die gefundenen ccm und dividiert durch das angewendete Gewicht der Substanz, um den Prozentgehalt derselben an wirklichem Natriumbicarbonat zu erfahren. Will man daneben auch das als normales Natriumcarbonat Vorhandene erfahren, so bestimmt man in einer anderweitigen Probe entweder den alkalimetrischen Gehalt durch Titrieren mit Normalsäure und Methylorange, oder aber die Gesamtkohlensäure durch Zersetzung mit Salzsäure nach S. 180; in diesem Falle zieht man von der Gesamtkohlensäure die doppelte Menge der Bicarbonatkohlensäure ab und verrechnet den Rest auf normales Carbonat.

Man könnte auch, um eine Wägung zu ersparen, den im Röhrchen gebliebenen Rückstand herausspülen und titrieren, aber dabei kann doch eher ein kleiner Verlust eintreten als beim direkten Abwägen einer neuen Substanzmenge. Übrigens ist es meist gar nicht nötig, diese Operation vorzunehmen.

Die Industrie des Chlors.

Von

Prof. Dr. G. Lunge und Privatdozent Dr. E. Berl, Zürich.

A. Ausgangsmaterialien.

Für kleinere Verhältnisse und zum Ersatz des beim Weldon-Verfahren verloren gehenden Mangans wird zur Entwicklung des Chlors neben der Salzsäure (deren Prüfung S. 494 ff. beschrieben ist) der natürliche Braunstein benutzt. Das Deacon-Verfahren hat kein anderes Ausgangsmaterial als die Salzsäure selbst, und ebenso wird bei den elektrolytischen Verfahren außer dem Chlornatrium oder dem Chlorkalium kein chemisches Reagens zur Abscheidung des Chlors gebraucht.

Für die Regeneration des Mangandioxyds beim Weldon-Verfahren braucht man Ätzkalk bzw. die daraus dargestellte Kalkmilch. Der Ätzkalk wird häufig in den Fabriken selbst aus Kalkstein dargestellt, der für diesen Zweck besondere Eigenschaften haben muß. Für die Chlorkalkfabrikation dient dann ebenfalls Ätzkalk bzw. gelöschter Kalk; beide, bezw. Kalkmilch, auch für die Fabrikation von chlorsaurem Kali. Für letzteres brauchen wir auch Chlorkalium, dessen Prüfung in dem Abschnitt „Kalisalze" beschrieben wird.

Im vorliegenden Abschnitt behandeln wir also nur Braunstein, Ätzkalk, gelöschten Kalk und Kalkmilch.

1. Braunstein.

Der Braunstein ist mehr oder weniger verunreinigtes Mangandioxyd, bestehend aus verschiedenen Erzen, über deren Beschreibung, Vorkommen usw. man Lunges Sodaindustrie III, 241 ff. vergleichen möge.

Die technische Prüfung des Braunsteins für die Chlorindustrie beschränkt sich auf Bestimmung der Feuchtigkeit, des aktiven Sauerstoffs, des Carbonatgehaltes und der zu seiner Zersetzung nötigen Salzsäure.

1. Feuchtigkeit. Nach R. Fresenius geht das hygroskopische Wasser aus dem Braunstein erst bei 120° fort (bei höherer Temperatur auch ein Teil des chemisch gebundenen). Die deshalb

von ihm vorgeschriebene Art der Trocknung ist jedoch, namentlich seit dem Zurücktreten des deutschen Braunsteins, nicht im Großhandel angenommen worden; vielmehr trocknet man bei 100° wie folgt.

Von dem feinst zerriebenen Braunstein verteilt man eine größere Menge auf einem großen Uhrglase in dünner Schicht, wägt ab und trocknet bis zur Gewichtskonstanz direkt auf einem lebhaft kochenden Wasserbade oder im Trockenschrank bei 100°. In etwa 4 Stunden wird das Trocknen beendet werden können. Der Sicherheit halber kann man 6 Stunden trocknen, braucht aber dann nicht mehr durch weiteres Trocknen sich der Gewichtskonstanz zu versichern.

2. Aktiver Sauerstoff, stets ausgedrückt in Gewichtsprozenten von Mangandioxyd. Dies ist all der Sauerstoff, der über den Oxydulsauerstoff MnO hinausgeht, und der daher mit Salzsäure Chlor entwickelt. 1 Tl. aktiver Sauerstoff = 5,433 Tl. MnO_2.

Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung desselben werden heut nur wenige angewendet. Ganz außer Gebrauch ist diejenige von Gay-Lussac: Entwicklung des aktiven Sauerstoffs durch Kochen des Braunsteins mit konzentrierter Schwefelsäure und Messung im Gaszustande. Früher sehr allgemein, heut aber nur wenig im Gebrauch ist die von Berthier und Thompson angegebene, von Fresenius und Will verbesserte Oxalsäuremethode, beruhend auf der Reaktion: $MnO_2 + H_2SO_4 + C_2H_2O_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + 2\,CO_2$. Der Braunstein wird mit konzentrierter Schwefelsäure und Oxalsäure erwärmt, das Kohlendioxyd, ehe es entweichen kann, seiner Feuchtigkeit beraubt und aus dem Gewichtsverluste, der trockenen CO_2 entsprechend, auf das vorhandene MnO_2 geschlossen. Die ursprünglich im Braunstein vorhandene Kohlensäure muß natürlich berücksichtigt werden. Diese Methode teilt die (heut für weit größer, als früher angenommen, erkannte) Ungenauigkeit aller derer, welche auf Gewichtsunterschieden ziemlich schwerer Glasapparate beruhen, hat aber auch noch andere Fehlerquellen, vor allem die schwierige Aufschließbarkeit mancher Braunsteine. Eine Abänderung derselben, bestehend in direkter Wägung der CO_2 nach Absorption in Natronkalk, hilft dem nur teilweise ab.

Bessere Resultate gibt die titrimetrische Benutzung derselben Reaktion, nämlich Zurücktitrierung der nicht verbrauchten Oxalsäure mit Permanganat.

Mit Vorteil verwendet man anstelle der sich ändernden Oxalsäurelösung (s. S. 129) eine gewogene Menge reines Natriumoxalat von Sörensen (S. 127), löst dieses in 100 ccm Wasser, fügt den feingepulverten Braunstein hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, erhitzt, bis die schwarzen Teile des Braunsteins verschwunden sind, und titriert nach S. 128 mit $^1/_2$ N.-Permanganatlösung zurück.

Werden a g Natriumoxalat, b g Braunstein abgewogen und c ccm $^1/_2$ N.-Permanganatlösung verbraucht, so ergibt sich der Prozentgehalt des Braunsteins aus $\frac{29{,}851\ a - c}{0{,}4597\ b}$. Bei einer Einwage von 1,6750 g

Natriumoxalat und 1,0866 g Braunstein ergibt sich der Prozentgehalt aus der Formel: $\%\ MnO_2 = 100 - 2\,c$.

Wenig angewendet wird die Bunsensche Methode: Kochen mit konzentrierter Salzsäure, Auffangen des entwickelten Chlors in Jodkaliumlösung und Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfatlösung. Prinzipiell sollte diese Methode die beste sein, schon darum, weil sie am meisten der technischen Verwendung des Braunsteins entspricht; aber sie gibt nur bei peinlicher Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaßregeln und Anstellung von Parallelversuchen richtige Resultate und wird daher, obwohl ihre Handhabung durch bequeme Apparate erleichtert worden ist, heutzutage in den Fabriken und Handelslaboratorien wohl nur sehr wenig benutzt.

Am gebräuchlichsten ist die Eisenvitriol-Methode von Levol und Poggiale, welche in der ihr von Lunge gegebenen Form für den Großhandel als maßgebend angenommen worden ist, da sie, bei großer Bequemlichkeit, durchaus genaue und auch in verschiedenen Händen übereinstimmende Resultate gibt. Sie wird, wie folgt, ausgeführt:

Man wägt 1,0866 g des feinst gepulverten und längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins ab, bringt ihn in einen mit Bunsenschem Kautschukventil oder besser mit dem Contatschen Aufsatz versehenen Auflösungskolben (Fig. 42, S. 131), setzt hierzu 75 ccm (in drei Pipettenfüllungen à 25 ccm) von einer Lösung von 100 g reinem Eisenvitrol und 100 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, deren Titer mit derselben Pipette gegenüber einer Halbnormal-Permanganatlösung (vgl. S. 127) an demselben Tage genau ermittelt worden ist, verschließt den Kolben mit seinem Ventilstopfen und erhitzt so lange, bis der Braunstein sich bis auf einen nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Während des Erkaltens muß das Bunsen-Ventil gut schließen, was man am Zusammenklappen des Kautschukröhrchens sieht. Da hierbei zuweilen durch den äußeren Luftdruck der Kolben springt, so ist der Contatsche Aufsatz weitaus vorzuziehen, bei dem während des Erkaltens Natriumbicarbonatlösung in den Kolben eintritt, und das frei werdende Kohlendioxyd ohne Druckänderung den Luftsauerstoff abhält. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit 100—200 ccm Wasser und titriert mit Permanganat, bis beim Umschwenken die schwache Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern wenigstens $^1/_2$ Minute bestehen bleibt (spätere Entfärbung wird nicht beachtet). Die jetzt gebrauchte Menge Permanganat wird von der den 75 ccm Eisenlösung entsprechenden abgezogen; von dem Reste entspricht jedes Kubikzentimeter 0,02173 g oder bei obiger Einwage 2 Proz. MnO_2.

Eine andere, zur Kontrolle der vorigen sehr brauchbare und durch ihre ungemein schnelle Ausführbarkeit ausgezeichnete Methode ist die von Lunge ausgearbeitete gasvolumetrische Bestimmung des Mangandioxyds durch Wasser-

stoffsuperoxyd[1]). Die hierbei benutzte Reaktion ist: $MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2$. Es wird also, bei Anwendung von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd, genau die doppelte Menge von Sauerstoff entwickelt, als dem „aktiven" Sauerstoff des Braunsteins entspricht. Jedes ccm des entwickelten Sauerstoffs, auf 0^0 und 760 mm reduziert, entspricht 0,003885 g MnO_2. Will man die Rechnung ersparen, so wägt man, bei kleinen „Nitrometern", 0,1943 g Braunstein ab, wo dann jedes ccm des Gases = 2 Proz. MnO_2; bei größeren Instrumenten wägt man 0,3885 g ab, wo dann jedes ccm Gas = 1 Proz. MnO_2 ist.

Die Operation wird im „Nitrometer mit Anhängefläschchen", wie S. 163 beschrieben, ausgeführt, wobei man das Gasvolumen dann, wie ebenda bemerkt, auf 0^0, 760 mm und Trockenheitszustand reduzieren muß. Bequemer ist die Anwendung des „Gasvolumeters", S. 166, bei dem diese Reduktion auf mechanischem Wege ausgeführt, also alle und jede Rechnung erspart wird.

Zu erwähnen sind für diesen speziellen Fall folgende Einzelheiten. Der Braunstein muß äußerst fein gepulvert sein, damit er sich vollständig zersetzt. Die abgewogene Menge wird in den äußeren Raum des Anhängefläschchens geschüttet, ohne daß etwas in das am Boden angeschmolzene innere Gefäß gelangen darf; dazu kommen einige ccm verdünnte Schwefelsäure, um die Carbonate zu zersetzen. Dann gießt man in das innere Gefäß eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge Wasserstoffsuperoxyd, setzt den am Nitrometerhahn hängenden Kautschukstopfen dicht auf und gleicht den dadurch im Fläschchen entstandenen Druck durch Lüften des Hahnes wieder aus, so daß das Quecksilber wieder auf den Nullpunkt kommt. Beim Aufsetzen des Stopfens und beim späteren Schütteln hält man das Fläschchen immer nur am Halse, um Erwärmung durch die Hand zu verhüten; noch sicherer ist es, wenn man das Fläschchen vor und nach der Operation in einem mit Wasser von der Zimmertemperatur gefüllten Gefäße mindestens 10 Min. stehen läßt. Nach der Einstellung des Quecksilbers auf den Nullpunkt, neigt man das Fläschchen, so daß das Wasserstoffsuperoxyd aus dem inneren Rohre auf den Braunstein fließt, und schüttelt, aber nur zwei Minuten lang, weil sonst aus dem Wasserstoffsuperoxyd durch die Elektrolyte katalytisch Sauerstoff entwickelt wird. Längeres Warten oder Schütteln nützt doch nichts; wenn infolge zu unvollkommenen Pulverns der Braunstein nicht gleich vollständig zersetzt wird, was sich durch schwarze Stellen in dem sonst hellfarbigen Silikatrückstande zeigt, so hilft dem auch langes Schütteln nicht ab, während dadurch katalytische Sauerstoffentwicklung befördert wird. Man muß also nur ganz kurze Zeit schütteln und sofort nach Ausgleich der Temperatur die Quecksilberniveaus einstellen und ablesen.

Das Gas kann in diesem Falle als ein mit Feuchtigkeit gesättigtes betrachtet werden, muß also mit einem „feuchten Reduktionsrohre"

[1]) Lunge, Ber. **18**, 1872; 1885; Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 8; 1890. A. Baumann hat diese Methode nochmals beschrieben (ebenda S. 75).

(S. 168) reduziert werden oder, falls das Instrument ein trocknes Reduktionsrohr besitzt, in der dort beschriebenen Weise behandelt werden, um die Reduktion in richtiger Weise zu bewerkstelligen.

Auf dieselbe Reaktion hat A. Baumann (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 72; 1890) auch eine Titriermethode gegründet; man läßt den Braunstein auf überschüssiges, auf Permanganat gestelltes H_2O_2 wirken und titriert diesen Überschuß mit Permanganat zurück. Das käufliche Wasserstoffsuperoxyd wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure (1:10) versetzt, daß die Mischung etwa ihr gleiches Volumen Permanganat zersetzen kann. Für die Analyse wägt man 0,4—1,0 g des feinst gepulverten Braunsteins ab, bringt die Probe in ein hohes Becherglas (oder in einen Kolben) und läßt sogleich genau 50 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung zufließen. Man läßt unter mehrmaligem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang stehen und titriert hierauf das unzersetzt gebliebene Wasserstoffsuperoxyd mit Permanganat zurück. Hat man 5—10 Proben zugleich zu untersuchen, so ist die erste Probe schon zum Titrieren fertig, wenn die letzte eben mit der abgemessenen Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt worden ist, und sämtliche Proben können nun in derselben Reihenfolge, in welcher die Wägungen und Messungen des Superoxydes stattgefunden haben, titriert werden. Bei Braunsteinen, welche durch die Zersetzung eine stark trübe, braune Flüssigkeit bilden, ist das genaue Titrieren etwas erschwert. Um dennoch ganz genaue Resultate zu erhalten, bringt man die abgewogene Probe gleich in ein 100 ccm fassendes Kölbchen und läßt in demselben nach Zusatz des Wasserstoffsuperoxydes die Zersetzung vor sich gehen. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen füllt man zur Marke auf, filtriert durch ein doppeltes Filter, titriert 50 ccm des Filtrates und verfährt nach der Verdoppelung der verbrauchten ccm mit der Berechnung wie oben.

Mac Lachlan (Proc. Chem. Soc. **19**, 216; 1903; Chem. Zentralbl. **1904**, I, 117) behauptet, daß die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in einer Wasserstoffsuperoxydlösung mittels einer angesäuerten Kaliumpermanganatlösung gänzlich unzuverlässig sei. Dies kann sich nur auf Titration beziehen, was demnach auch die Baumannsche Titriermethode bis auf weitere Prüfung als unrichtig hinstellen würde. Für die Richtigkeit der früher von Lunge wie oben beschriebenen gasvolumetrischen Analyse sprechen die bei zahlreichen Analysen erhaltenen guten Resultate.

3. Carbonate. Die Bestimmung desselben ist wichtig, weil durch das Kohlendioxyd das Chlor in einer für die Chlorkalkdarstellung sehr schädlichen Weise verunreinigt wird. Spuren davon erkennt man, wenn man das Braunsteinpulver in einem Uhrglase mit Wasser anrührt, bis sämtliche ihm anhaftende Luftbläschen ausgetrieben sind, dann etwas verdünnte Salzsäure zusetzt und die Oberfläche der Flüssigkeit von der Seite her betrachtet; das Kohlendioxyd zeigt sich in Form kleiner prickelnder Gasblasen, welche eine Verwechselung mit Luftblasen nicht zulassen. Die quantitative Bestimmung erfolgt entweder

gewichtsanalytisch durch Austreiben mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure und Auffangen in Natronkalk oder besser und schneller gasvolumetrisch nach S. 180. Mehr als 1 Proz. CO_2 soll in gutem Braunstein nicht vorkommen.

4. Bestimmung der zur Zersetzung nötigen Salzsäure. Man löst unter Anwendung von Wärme in einem Kolben mit Rückflußkühler 1 g Braunstein in 10 ccm starker Fabriksalzsäure, deren Gehalt durch Titrieren ermittelt wurde. Die erkaltete Lösung wird mit Normalnatronlauge versetzt, bis rotbraune Flocken von Eisenoxydhydrat entstehen, welche sich beim Umschütteln nicht mehr auflösen. Die hierzu verbrauchte Natronlauge wird auf die Stärke der zum Lösen des Braunsteins angewendeten Salzsäure berechnet und die so ermittelte Menge überschüssiger Säure von den zuerst angewendeten 10 ccm abgezogen.

Nach Débourdeaux (C. r. **138**, 88; 1904; Chem. Zentralbl. **1904**, I, 542) soll man den Chlorwert und den Salzsäureverbrauch des Braunsteins in einer Operation bestimmen, indem man mit einem Gemisch von Oxalsäure und Schwefelsäure zersetzt und die erstere mit Permanganat, den Aciditätsverlust mit Ammoniak und Fluorescein zurücktitriert. Zeitersparnis wird dabei kaum eintreten.

II. Kalkstein.

Über die für Chlorkalkbereitung besttaugliche Beschaffenheit der Kalksteins vgl. Lunges Sodaind. III, 386. Für den Weldonprozeß gilt ziemlich dasselbe. In beiden Fällen kommt viel auf die Abwesenheit von Magnesia an. Die technische Prüfung geschieht wie folgt:

1. Unlösliches. 1 g wird mit Salzsäure behandelt, des Rückstand ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Bei Vorhandensein erheblicher Mengen von organischer Substanz wägt man das bei 100° getrocknete Filter und glüht erst dann; die Differenz = der organischen Substanz.

2. Kalk. Man löst 1 g in 25 ccm Normalsalzsäure und titriert mit Normalnatronlauge zurück. Die von dieser verbrauchten ccm werden von 25 abgezogen. Der Rest, multipliziert mit 2,8045, gibt den Prozentgehalt von Ca O oder, multipliziert mit 5,0045, den Prozentgehalt von $CaCO_3$, wobei aber MgO mit als CaO gerechnet ist, was bei den für Soda- und Chlorkalkfabrikation in Verwendung kommenden Kalksteinen zulässig ist, da sie sehr wenig Mg O enthalten sollen.

Aus demselben Grunde kann man auch den Kalkgehalt durch Bestimmung der Kohlensäure hinreichend genau ermitteln.

Hierzu bedient man sich häufig der Apparate, in denen die Substanz gleich mit der zur Austreibung des Kohlendioxyds dienenden Säure zusammen gewogen wird, jedoch so, daß die Säure erst nach dem Wägen zufließen kann, und daß das entweichende CO_2-Gas getrocknet wird, worauf man durch Rückwägen sein Gewicht erfährt. Von diesen Apparaten gibt es außerordentlich viele Formen; bei Treadwell,

(Quant. Analyse, 4. Aufl., S. 282), ist derjenige von Bunsen ausführlich beschrieben. Am schnellsten und zugleich am genauesten verfährt man gasvolumetrisch nach S. 180. Wenn man 0,4497 g des Musters abwägt, so entspricht jedes ccm auf 0^0 und 760 mm reduzierten Kohlendioxydes immer 1 Proz. $CaCO_3$.

Bei Kalksteinen, welche erhebliche Mengen von Sesquioxyden enthalten, müßte man diese erst durch Ammoniak (vollständig kohlensäurefrei zu machen!) ausfällen und dann den Kalk als Oxalat fällen, wobei bekanntlich bei genaueren Arbeiten die Niederschläge immer wieder aufgelöst und nochmals gefällt werden müssen; vgl. S. 491. Man erspart sich dies nach Passon (Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 776; 1898), wenn man die saure Lösung der Substanz mit Phenolphtalein versetzt, so viel Ammoniak hinzufügt, daß neben dem entstehenden Niederschlag deutliche Rotfärbung eintritt, dann durch 10proz. Citronensäurelösung die alte Farbe wieder herstellt und zugleich den Niederschlag mit auflöst, noch weitere 10 ccm Citronensäurelösung zufügt, mit Wasser verdünnt und in der siedenden Flüssigkeit den Kalk durch Ammoniumoxalat ausfällt, wobei Fe, Al, Mg und H_3PO_4 nicht störend einwirken.

3. Magnesia wird meist nur bei dem für Braunsteinregenerierung oder Chlorkalkfabrikation dienenden Kalkstein bestimmt. Man löst 2 g des Kalksteins in Salzsäure, fällt den Kalk mit NH_3 und oxalsaurem Ammon und bestimmt die Magnesia im Filtrat durch Fällen mit phosphorsaurem Natron; ausführlicher S. 492.

4. Eisen wird meist nur in dem für Chlorkalkfabrikation dienenden Kalkstein bestimmt. Man löst 2 g in Salzsäure auf, reduziert die Lösung mit Zink, verdünnt, setzt etwas eisenfreie Manganlösung zu und titriert mit Permanganat, wie S. 464 genauer beschrieben.

III. Kalk.

a) Gebrannter Kalk.

1. Bestimmung des freien CaO. Man wägt 100 g eines möglichst gut gezogenen Durchschnittsmusters des Ätzkalks ab, löscht sorgfältig, bringt den Brei in einen Halbliterkolben, füllt zur Marke auf, pipettiert unter Umschütteln 100 ccm heraus, läßt diese in einen Halbliterkolben fließen, füllt auf und nimmt von dem gut gemischten Inhalte 25 ccm (= 1 g Ätzkalk) zur Untersuchung. Man setzt hierzu ein wenig einer alkoholischen Lösung von Phenolphtalein und titriert mit Normalsalzsäure, bis die Rosafarbe verschwunden ist, was eintritt, wenn aller freie Kalk gesättigt, aber $CaCO_3$ noch nicht angegriffen ist. Jedes ccm der Normalsalzsäure = 0,02805 g CaO. Man muß diese Operation langsam und unter gutem Umschütteln vornehmen, vgl. S. 92. Dann, aber nur in diesem Falle, gibt sie sehr genaue Resultate.

Zur Bestimmung des löschbaren Kalkes hat C. Stiepel in Berlin, Invalidenstr. 106, ein Kalkkalorimeter konstruiert, beruhend auf der Tatsache, daß bei der Reaktion $CaO + H_2O$ 51 500

W. E. frei werden. Wie man sich denken kann, sind die Angaben dieses Apparates nicht sehr genau, und nach Mitteilungen aus Fachkreisen soll derselbe zuweilen ganz versagen.

Maynard (Chem. News **87**, 109; 1903; Bull. soc. chim. (3) **27**, 851; 1902) bestimmt freien Ätzkalk neben anderen Körpern durch Extrahieren mit reinem Glycerin bei 40° in einem Thermostaten während 5 Tagen, unter öfterem Umschütteln. Man filtriert dann die auf 60° erwärmte Flüssigkeit und bestimmt in einem aliquoten Teile den freien Kalk.

2. Bestimmung des Carbonatgehaltes. Man titriert Ca O und $CaCO_3$ zusammen durch Auflösen in Normalsalzsäure und Zurücktitrieren mit Normalnatron; durch Abziehen der nach Nr. 1 bestimmten Menge von Ca O erhält man die Menge des $CaCO_3$. Für ganz genaue Bestimmungen treibt man die CO_2 durch Salzsäure aus und bestimmt wie nach S. 180.

b) Gelöschter Kalk.

1. Wasser. Man wägt aus einem verschlossenen Wiegeröhrchen ca. 1 g ab und erhitzt im Platintiegel allmählich, zuletzt bis zur starken Rotglut, läßt im Exsikkator erkalten und wägt zurück; der Gewichtsverlust ist = Wasser + Kohlendioxyd.

2. Carbonate werden wie oben (a Nr. 2) bestimmt.

3. Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk auf aräometrischem Wege nach Blattner (Dingl. Journ. **250**, 464; 1883). Bei dünner Kalkmilch liest man schnell ab, damit der Kalk sich nicht absetzt. Bei dicker Kalkmilch, für welche man keinen zu engen Zylinder anwenden darf, steckt man das Aräometer leicht hinein und dreht den Zylinder langsam auf dem Tische herum, so daß er schwache Erschütterungen erleidet, bis die Spindel nicht mehr weiter einsinkt. Die Tabelle gilt für 15°.

Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	Ca O im Liter g	Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	Ca O im Liter g
1	1007	7.5	16	1125	159
2	1014	16.5	17	1134	170
3	1022	26	18	1142	181
4	1029	36	19	1152	193
5	1037	46	20	1162	206
6	1045	56	21	1171	218
7	1052	65	22	1180	229
8	1060	75	23	1190	242
9	1067	84	24	1200	255
10	1075	94	25	1210	268
11	1083	104	26	1220	281
12	1091	115	27	1231	295
13	1100	126	28	1241	309
14	1108	137	29	1252	324
15	1116	148	30	1263	339

B. Betriebskontrolle.

I. Darstellung von Chlor mittels natürlichen Braunsteins.

Hierbei beschränkt sich die Kontrolle auf die Untersuchung der sauren Manganlaugen aus den Chlorentwicklern auf ihren Gehalt an freier Säure. Zu diesem Zwecke titriert man sie einfach mit Normalnatronlauge und nimmt als Endpunkt der Reaktion das Auftreten von beim Umschütteln sich nicht auflösenden Flocken von Eisenhydroxyd an. Gute Endlaugen können bei indirekter Heizung des Chlorentwicklers bis auf einen Rückstand von 5 Proz. freiem H Cl herunterkommen; meist zeigen sie 6 Proz. und darüber, namentlich bei Heizung mit offenem Dampfe.

II. Weldon-Verfahren[1]).

Die bei diesem Verfahren entstehenden Laugen werden wie folgt geprüft:

Die Endlauge aus den Chlorentwicklern wird auf freie Säure wie diejenige von natürlichem Braunstein geprüft, soll aber höchstens 1 Proz. H Cl enthalten. Zuweilen untersucht man sie auf ihren Mangangehalt nach demselben Verfahren wie den Weldon-Schlamm (s. u.).

Die neutralisierte bezw. geklärte Lauge wird auf ihre Neutralität gegen Lackmus und äußerliche Klarheit geprüft, ferner auf ihren Gehalt an Chlorcalcium durch Fällung mit Oxalsäure aus essigsaurer Lösung: vgl. Lunge, Sodaind. III, 310.

Während der Oxydation selbst muß man öfters den Schlamm in der unten beschriebenen Weise untersuchen, um den Gang der Arbeit zu kontrollieren; vgl. Lunge, Sodaind. III, 314.

Die vom verdickten Manganschlamm ablaufende Chlorcalciumlauge wird auf Freisein von mechanisch mitgeführtem Manganschlamm geprüft.

Der Abfallschlamm aus den Klärgefäßen bzw. den Filterpressen soll auf Mangan (gelöstes und gefälltes) geprüft werden.

Die für den Weldonprozeß bestimmte Salzsäure soll so wenig Schwefelsäure wie möglich enthalten.

Untersuchung des Weldon-Schlamms.

1. Bestimmung des MnO_2 im Weldon-Schlamm. Man bestimmt den Wert einer sauren Eisenlösung (100 g krystallisierter Eisenvitriol + 100 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure in 1 l) gegenüber einer Halbnormal-Permanganatlösung, indem man 25 ccm der ersteren mit 100—200 ccm kaltem Wasser verdünnt und das

[1]) Nach den von Lunge abgeänderten Methoden von Weldon.

Permanganat aus einer Glashahnbürette zusetzt, bis beim Umschwenken die Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern mindestens $^1/_2$ Minute stehen bleibt (spätere Entfärbung wird nicht beachtet). Diese Probe muß einmal an jedem Beobachtungstage vorgenommen werden; die dafür verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat heißen x.

Man pipettiert nun wiederum 25 ccm der Eisenlösung in ein Becherglas, entnimmt mittels einer Pipette 10 ccm des Manganschlamms, welcher unmittelbar vorher in der Flasche gut umgeschüttelt worden ist (Umrühren genügt nicht), spritzt die Pipette außen ab, läßt jetzt erst ihren Inhalt in das Becherglas zu der Eisenlösung laufen und wäscht den inwendig hängen gebliebenen Schlamm mit der Spritzflasche nach. Nachdem sich beim Umschwenken alles gelöst hat, wird mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt und mit Permanganat austitriert; die verbrauchten Kubikzentimeter des letzteren heißen y. Man findet nun die Menge des MnO_2 in Gramm pro Liter des Schlammes durch die Formel: 2,173 (x—y).

2. Gesamt-Mangangehalt des Schlammes, ausgedrückt als (theoretisch mögliches) MnO_2 in Gramm pro Liter des Schlammes. Man entnimmt 10 ccm des letzteren mit derselben Vorsicht wie in Nr. 1, kocht mit starker Salzsäure bis zur Verjagung des Chlors, stumpft den Überschuß der Säure mit gepulvertem Marmor oder gefälltem Calciumcarbonat ab, setzt konzentrierte filtrierte Chlorkalklösung zu, kocht einige Minuten, bis die Farbe des Ganzen stark rot wird, und dabei noch überschüssiger Chlorkalk zu riechen ist, und zerstört die rote Farbe wieder durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol. Sämtliches Mangan ist jetzt im Zustande von MnO_2, welches man abfiltriert und auswäscht; man versäume nicht zu prüfen, ob das Filtrat sich mit Chlorkalklösung noch bräunt, also noch Mangan enthält, was natürlich nicht der Fall sein soll. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis das Waschwasser mit Jodkalium-Stärkepapier keine Reaktion mehr gibt. Das Filter mit dem Niederschlage wird in 25 ccm der sauren Eisenlösung (vgl. Nr. 1) geworfen; wenn sich nicht alles $Mn\,O_2$ löst, setzt man weitere 25 ccm der Eisenlösung zu, verdünnt mit 100 ccm Wasser und titriert mit Permanganat zurück. Berechnung wie in Nr. 1.

3. Bestimmung der „Basis", d. i. der Monoxyde des Schlammes, welche H Cl beanspruchen, aber kein Chlor abgeben. Die Basis kann aus Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul bestehen.

Man verdünnt 25 ccm (bei sehr hoher Basis 50 ccm) Normal-Oxalsäurelösung (63 g kryst. Oxalsäure in 1 l) auf ca. 100 ccm, erwärmt auf 60—80°, setzt 10 ccm Manganschlamm aus einer Pipette mit derselben Vorsicht wie in Nr. 1 zu und schüttelt, bis der Niederschlag rein weiß, nicht mehr gelblich erscheint, was bei obiger Temperatur sehr bald eintritt. Man verdünnt nun auf 202 ccm (die 2 ccm entsprechen dem Volumen des Niederschlages und werden in einem 200 ccm-Kolben durch einen Feilstrich bezeichnet), gießt durch ein trocknes Faltenfilter und

titriert 100 ccm des Filtrates mit Normalnatronlauge zurück[1]). Die verbrauchten Kubikzentimeter Normalnatronlauge heißen z. Die Oxalsäure dient 1. zur Zersetzung mit MnO_2 in Mn O und CO_2, 2. zur Sättigung des neu entstehenden MnO, 3. zur Sättigung der ursprünglich vorhandenen Monoxyde usw. inkl. MnO, d. i. der „Basis", 4. der unverbrauchte Rest ist = 2 z. Der Posten 1 ist gleich dem Posten 2 und beide zusammen gleich der Größe x—y von der Mn O_2-Bestimmung in Nr. 1, weil die Oxalsäure normal, das Permanganat aber nur halbnormal ist. Der Posten 3 entspricht der ursprünglich angewendeten Menge Oxalsäure, also 25 (resp. 50) ccm, abzüglich x—y und 2 z, also ist diese Größe w = 25 (resp. 50) — (x + 2 z) + y. Unter „Basis" versteht man nun das Verhältnis des Postens 3, ausgedrückt durch w, zu dem Posten 1, ausgedrückt durch $\frac{x-y}{2}$ (weil das Natron normal, das Permanganat halb normal ist); sie ist also $= \frac{2\,w}{x-y}$. Bei Anwendung von 25 ccm Oxalsäurelösung ist sie $= \frac{50 - 2\,x - 4\,z + 2\,y}{x-y} = \left(\frac{50 - 4\,z}{x-y}\right) - 2$,

oder bei Anwendung von 50 ccm Oxalsäure $= \left(\frac{100 - 4\,z}{x-y}\right) - 2$.

III. Deacon-Verfahren.

Bei diesem muß erstens die Beschaffenheit des aus den Sulfatschalen austretenden Gemisches von Chlorwasserstoffgas und Luft und zweitens diejenige des aus dem „Zersetzer" austretenden Gasgemisches untersucht werden.

Bei dem Gase aus den Sulfatpfannen kommt es nur auf das Verhältnis zwischen H Cl und dem Gesamtvolumen des (im übrigen wesentlich aus atmosphärischer Luft bestehenden) Gases an. Man ermittelt dies, indem man mittels eines Aspirators Gas absaugt, das, ehe es in den Aspirator gelangt, durch titrierte Natronlauge, die mit Lackmus oder Methylorange gefärbt ist, streichen muß. In dem Augenblicke, wo der Farbenumschlag erfolgt ist, wird die Absaugung eingestellt und das Volumen der rückständigen Luft durch dasjenige des ausgeflossenen Wassers ermittelt. Da die der Natronlauge entsprechende Menge H Cl eine konstante ist, und diejenige der den H Cl begleitenden Luft dem ausgeflossenen Wasservolumen entspricht, so ist das Verhältnis leicht zu berechnen. Das Prinzip sowie der anzuwendende Apparat sind ebenso wie bei der durch Lunge abgeänderten Reichschen Methode für Untersuchung der Schwefelröstgase (S. 368).

In dem Gase aus den Zersetzern bestimmt man meist nur das freie Chlor und den unveränderten Chlor-

[1]) Man muß hier als Indikator Lackmustinktur oder Phenolphtalein gebrauchen. Methylorange ist für Oxalsäure nicht verwendbar (vergl. S. 84).

wasserstoff, ausnahmsweise auch noch Wasserdampf und Kohlendioxyd.

1. Bestimmung des Verhältnisses von freiem Chlor und unverändertem HCl (Zersetzungsgrad).

a) Natronlaugemethode. Absaugen der Gase durch Natronlauge und Titrieren auf bleichendes Chlor und Gesamtchlor führt nicht zum Ziel, weil dabei Bildung von Chlorat nicht zu vermeiden ist (vgl. Cl. Winkler, Industriegase II, 318). Dies wird umgangen durch folgendes in den Deacon schen Fabriken ausgeübte Verfahren.

Man saugt 5 l des aus dem Zersetzer (Decomposer) kommenden Gases ab, wobei der Apparat so dicht wie möglich an den Zersetzer herangebracht wird, und absorbiert H Cl und Cl in 250 ccm Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,075, welche auf 2 oder 3 Flaschen verteilt sind. Die Zeit der Absaugung sollte mit der zur Durchsetzung einer Beschickung in der Sulfatpfanne erforderlichen stimmen. Man vereinigt den Inhalt aller Flaschen und verdünnt auf 500 ccm.

1. Hiervon pipettiert man 100 ccm in den Ventilkolben, Fig. 42, S. 131, setzt eine nach S. 569 bereitete und mit Permanganat verglichene saure Ferrosulfatlösung hinzu und bringt zum Kochen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titriert mit Halbnormal-Permanganat, wovon man x ccm braucht; y heiße die für die 25 ccm der frischen Eisenlösung erforderliche Menge Permanganat.

2. Zu 10 ccm der obigen alkalischen Lösung setzt man ein wenig Lösung von SO_2 und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei der Geruch nach SO_2 deutlich hervortreten soll. Man erhitzt zum Kochen, läßt abkühlen, zerstört nötigenfalls noch vorhandenes SO_2 durch einige Tropfen Permanganat, neutralisiert mit reiner Soda, verdünnt mit Wasser, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titriert mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung auf rot, wozu man z ccm brauche. Dann zeigt der Ausdruck $\frac{50\,x - y}{z}$ die prozentische Zersetzung der Salzsäure und $\frac{44{,}99 + \frac{x - y}{8}}{z}$ die Zahl der Volume Luft auf 1 Volumen HCl. Wenn statt 5 l Gas ein anderes Volumen (n Liter) abgesaugt worden ist, so verändert sich die Konstante 44,99 in $\frac{1{,}640\,n}{50 \times 0{,}003647}$, wobei angenommen ist, daß im übrigen genau wie oben verfahren wird, und daß ein Liter HCl bei 0° und 760 mm Druck 1,640 g wiegt.

b) Arsenitmethode (s. weiter unten 3 d, Kohlendioxydbestimmung im Deacon-Gas und Elektrolytchlor S. 583.)

Younger (Journ. Soc. Chem. Ind. **8**, 88; 1889) absorbiert die Gase durch eine Lösung von arseniger Säure, wobei er sich eines Aspirators bedient, der die direkte Ablesung des Gewichtes Chlor in der Raumeinheit des Gases gestattet. Durch Titration derselben Flüssigkeit mit Silbernitrat erfährt man dann den Gehalt des Gases an Chlor-

wasserstoff. Zur Absorption dient ein Zylinder, enthaltend 100 ccm einer wässerigen Arsenigsäurelösung, von welcher 1 ccm 0,15422 grain (1 grain = 0,0648 g) Chlor entspricht. Der beschickte Zylinder schließt sich an das in der Fig. 152 sichtbare Fläschchen *B*, welches eine Lösung von etwa 1 g Jodkalium in Wasser enthält. Die Arsenlösung wird durch sehr wenig Indigkarmin blau gefärbt. In dem Aspirator *C* ist ein Raum von 1 Kubikfuß (0,0283 cbm) in beliebig viele, (z. B. 112) Teile geteilt. An der einen Seite des Wasserstandglases sind die Ablesungen für die grains Chlor pro 1 Kubikfuß Gas, während an der anderen Seite auf denselben Linien das entsprechende Volum der durchgesaugten Gasmengen angegeben ist. Bei Beendigung eines Versuches wird zunächst aus dem Jodkalium Jod frei und gleich darauf der Indigkarmin gebleicht, worauf man die Aspiration unterbricht und abliest. Bezeichnet z. B. *E* 1 Kubikfuß und steht das Wasser bei Beendigung des Versuches auf *E*, so enthält 1 Kubikfuß Gas 15,432 grains Chlor. Steht das Wasserniveau auf $^1/_2$ Kubikfuß, so enthält das Gas 30,864 grains Chlor pro 1 Kubikfuß usf.

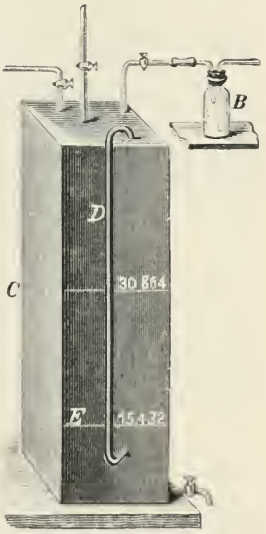


Fig. 152.

Zur Bestimmung der Salzsäure titriert man nach der Aspiration 10 ccm der gebrauchten Arsenlösung mit $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat. Enthielt das Gas keine Salzsäure, so sind 28,2 ccm der Lösung erforderlich, und zwar für die aus dem Chlor erzeugte Salzsäure. Die über 28,2 ccm hinaus nötige Menge Silbernitrat entspricht der in dem Gase vorhandenen Salzsäure.

Das in der Jodkaliumflasche frei gewordene Jod entspricht etwa 0,2—0,3 grains Chlor. Die Vorlage mit Jodkalium ist als Indikator nicht nötig und dient im wesentlichen nur, um zu sehen, ob die Aspiration nicht zu schnell erfolgt, und Chlor unabsorbiert aus der Arsenlösung entweicht.

In seiner zweiten Mitteilung (Journ. Soc. Chem. Ind. **9**, 159; 1890) gibt Younger folgende Anleitung zur Untersuchung der Deacon-Gase: Man saugt eine bestimmte Gasmenge zunächst durch gewogene Flaschen mit konz. Schwefelsäure (Gewichtszunahme = Wasser), hierauf durch ein Rohr mit Arsenlösung zur Absorption von Chlor und Chlorwasserstoff (wie oben) und zuletzt durch einen Sauerstoffabsorptionsapparat.

Aus Winkler (a. a. O.) sei hier folgendes die Rechnungen erläuternde Beispiel angeführt.

Die jeweils zu den beiden Bestimmungen angewendeten 100 ccm Flüssigkeit entsprechen 1 l Gas. Man habe nun gebraucht 1. 50 ccm

Arsenlösung = 50 × 0,0025 = 0,125 g wirksames Chlor; 2. 100 ccm Silberlösung = 100 × 0,0025 = 0,250 g Gesamtchlor, so ergibt sich der Grad der Zersetzung aus der Proportion:

$$0{,}250 : 0{,}125 = 100 : x$$
$$x = 50 \text{ Proz.}$$

Auf solche Weise ermittelt man also zunächst das Maß der eingetretenen Zersetzung und das im Gase obwaltende Verhältnis zwischen Chlor und Chlorwasserstoff.

Will man nun aber ferner wissen, mit wieviel Volumprozenten des einen und des anderen Gases das Gasgemenge den Deacon schen Zersetzer verläßt, so hat man zunächst das Gewicht des gefundenen wirksamen Chlors in Kubikzentimeter umzurechnen. 1 ccm Cl = 0,003219 g; somit entsprechen die gefundenen 0,125 g Cl = 38,83 ccm Cl pro Liter nicht absorbierten Gases. Ferner berechnet man den Salzsäuregehalt, welcher ja gleichzeitig durch die vorgeschlagene Natronlauge zur Absorption gelangte, während die übrigen Gasbestandteile, Sauerstoff und Stickstoff, den nicht absorbierbaren, direkt gemessenen Gasrest ausmachten. Als Salzsäure war die Hälfte des Gesamtchlors vorhanden.

$$= \frac{0{,}250}{2} = 0{,}125 \text{ g Cl} = 0{,}1286 \text{ g HCl}.$$

1 ccm HCl wiegt 0,00164 g, folglich entsprechen

0,1286 g = 78,41 ccm HCl

pro Liter nicht absorbierten Gases. Hiernach setzte sich das Gas, wie es den Zersetzer verließ, zusammen aus:

1000,00 ccm Sauerstoff und Stickstoff,
78,41 - Chlorwasserstoff,
38,83 - Chlor

oder in Volumprozenten ausgedrückt:

89,50 Vol.-Proz. Sauerstoff und Stickstoff,
7,02 - - Chlorwasserstoff,
3,48 - - Chlor.

Den Chlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach Volumprozenten ermittelt man aus der Bestimmung des Gesamtchlors wie folgt.

Die gefundenen 0,250 g Gesamtchlor entsprechen 0,257 g oder 156,7 ccm HCl. Folglich bestand das in die Zersetzer einströmende Gas aus

1000,0 ccm Luft,
156,7 - Chlorwasserstoff,

was auf einen Salzsäuregehalt von 13,55 Vol.-Proz. führt.

Abkürzungen in der Rechnung sind üblich und haben keinen großen Einfluß auf das Resultat. Das Gewicht eines Kubikzentimeters Chlor rundet man auf 0,0032 g, dasjenige eines Kubikzentimeters Chlorwasserstoff auf 0,0016 g ab und erspart sich endlich die Mühe, das

unwirksame Chlor auf Chlorwasserstoff umzurechnen. In Anbetracht des niedrigen Atomgewichtes des Wasserstoffes setzt man das Gewicht von 1 ccm HCl gleich demjenigen von $^1/_2$ ccm Cl. Bringt man bei der Berechnung des obigen Beispiels diese Kürzungen und Abrundungen in Anwendung, so ergibt sich der Gehalt des Gases wie folgt:

Beim Austritt aus dem Zersetzer:

$$\frac{0{,}125 \text{ g wirks. Cl}}{0{,}0032} = 39{,}06 \text{ ccm} = 3{,}49 \text{ Vol.-Proz. Cl (statt 3,48)}$$

$$\frac{0{,}125 \text{ g unwirks. Cl}}{0{,}0016} = 78{,}12 \text{ ccm} = 6{,}99 \text{ Vol.-Proz. Cl (statt 7,02).}$$

Beim Eintritt in den Zersetzer:

$$\frac{0{,}250 \text{ g Gesamt-Cl}}{0{,}0016} = 156{,}25 \text{ ccm} = 13{,}51 \text{ Vol.-Proz. HCl (statt 13,55).}$$

Auf die Anbringung der auf Druck und Temperatur bezüglichen Korrektionen pflegt man zu verzichten, da der Fehler in der Hauptsache immer derselbe bleibt, und man auch ohnedies genügend vergleichbare Resultate erhält.

c) Quecksilbermethode (s. unten 3 e, S. 584).

2. Die Kohlendioxydbestimmung im Deacon-Gas und im Elektrolytchlor ist wesentlich, da die Verwendung eines kohlendioxydhaltigen Chlorgases zur Darstellung von Chlorkalk die Erzeugung eines hochgrädigen Produktes unmöglich macht.

a) Baryumchloridmethode. Man leitet nach Hasenclever (s. Winkler, a. a. O. S. 368) ein bestimmtes Gasvolumen durch ammoniakalische Chlorbaryumlösung, nachdem es vorher, um die Salzsäure zu entfernen, eine mit Wasser beschickte Waschflasche passiert hatte. Nach beendeter Absorption wird die Flüssigkeit erhitzt, der kohlensaure Baryt abfiltriert und mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, worauf man ihn entweder direkt glüht und wägt oder ihn in Chlorwasserstoffsäure auflöst und in schwefelsauren Baryt überführt. Aus dem Gewichte des geglühten Niederschlages berechnet man das Kohlendioxyd in Grammen (1 g $BaSO_4 = 0{,}1885$ g CO_2) und stellt die Vergleiche mit je 20 Litern in den Aspirator übergetretenen Gases an.

Nach Sieber (Chem.-Ztg. **19**, 1963; 1895) ist diese Methode nur für schwache, höchstens 10 proz. Chlorgase anzuwenden, was allerdings bei Deacon-Gasen immer zutrifft. Bei stärkeren Gasen (z. B. Elektrolytchlor) sei sie wegen der Löslichkeit von $BaCO_3$ in $BaCl_2$ unbrauchbar. Vor dem Abfiltrieren des Baryumcarbonats solle man zur Zerstörung der Carbaminsäureverbindungen die Flüssigkeit aufkochen.

b) Ätznatronmethode. Sieber (l. c.) empfiehlt wie früher auch Treadwell, Chlor und Kohlendioxyd in Natronlauge

zu absorbieren und das entstandene Hypochlorit mit arseniger Säure zu titrieren, wobei 1 ccm $^1/_{10}$ N.-arsenige Säure 1,1016 ccm Chlor von 0^0 und 760 mm entspricht. Es bildet sich indes bei der Absorption immer etwas Chlorat (s. Winkler S. 578 und Offerhaus, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 1033; 1903), wodurch der Chlorgehalt zu klein gefunden wird. Steiner (Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 327; 1904) sowie Treadwell und Christie (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1933; 1905) haben nachgewiesen, daß der Fehler konstant 0,7 Prozente beträgt, so daß man für weniger genaue Analysen wohl nach dieser Absorptionsmethode arbeiten kann, indem man zu den gefundenen Prozenten Chlor 0,7 Prozent hinzufügt.

c) Kaliumjodidmethode. (Lunge und Offerhaus, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 1033; 1903.) Zwei Gasproben von 100 ccm werden in zwei Bunte-Büretten hintereinander abgesaugt, in der einen das Chlor durch Jodkalium absorbiert und sein Gewicht aus dem ausgeschiedenen Jod durch Titrieren mit Arsen- oder Thiosulfatlösung bestimmt. Jedes ccm einer $^1/_{10}$ N.-Lösung zeigt 0,003546 g oder 1,1016 ccm trocknes Chlor von 0^0 und 760 mm, woraus man das Volum für den herrschenden Barometerstand b und Thermometerstand t nach der bekannten Formel $\frac{760\,(273 + t)}{(b - f)\,273}$ oder den diesem Buche beigegebenen Tabellen V—VIII (f = Wasserdampftension bei der Temperatur t) berechnet. In der zweiten Bürette, die auch wie in Fig. 153 eingerichtet sein kann, bestimmt man dann Kohlendioxyd und Chlor zusammen durch Absorption mit Natronlauge und erfährt also das Kohlendioxyd durch Differenz. Direkt und mit einer einzigen Bunte-Bürette kann man nach Adolph (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 44; 1901) das Kohlendioxyd bestimmen, wenn man genau 45 ccm einer $^1/_5$ N.-Natronlauge hineinbringt, deren Kohlensäuregehalt man wie unten bestimmt hat. Man bringt zu diesem Zwecke die 45 ccm Lauge in den oberen Becher, läßt so viel wie möglich in die Bürette einfließen, schüttelt durch, spült mit 5—10 ccm neutralem 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd nach (zur Zerstörung des NaOCl), schüttelt wieder durch, läßt den Inhalt der Bürette in einen 200 ccm-Kolben fließen, spült mit kohlensäurefreiem Wasser nach, füllt bis zur Marke und bestimmt in je 50 ccm die CO_2. Dies kann ganz genau nach der Methode von Lunge und Rittener (S. 180), aber genügend genau schon durch Titrieren bei wenig über 0^0, unter Zusatz von NaCl, mit $^1/_5$ N.-Salzsäure und Phenolphtalein nach S. 93 geschehen.

Treadwell (Quant. Anal. 4. Aufl. S. 605) sowie Treadwell und Christie (a. a. O. S. 1933) schlagen vor, das Chlor zuerst mit 10 proz. Jodkaliumlösung zu absorbieren, hierauf 10 ccm Kalilauge (1 : 2) von oben in die Bürette einlaufen zu lassen, wobei das entstandene Jod nach $3\,J_2 + 6\,KOH = 5\,KJ + K\,JO_3 + 3H_2O$ in Jodid und Jodat verwandelt und das Kohlendioxyd vollständig absorbiert wird. Läßt man nun den Büretteninhalt in eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung einfließen, so wird nach $5\,KJ + KJO_3$

$+ 6\,HCl = 6\,KCl + 3H_2O + 3J_2$ sämtliches Jod in Freiheit gesetzt, das nunmehr mit Thiosulfat bestimmt wird.

d) Arsenitmethode. Treadwell und Christie (Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 1930; 1905) benutzen zur Bestimmung von CO_2 im elektrolytischen Chlorgas eine abgeänderte Winklersche Bürette, d. h. eine Buntebürette mit Niveaurohr, Fig. 153, deren Inhalt von Hahn zu Hahn genau bekannt ist (am besten 100 ccm). Die Bürette *B* muß vollständig trocken sein und wird durch 5—10 Minuten langes Durchleiten mit (durch ein Chlorcalciumrohr getrocknetem) Chlorgas gefüllt. Dann schließt man zuerst den unteren Dreiweghahn *a*, dann den oberen Zweiweghahn *b* und notiert Temperatur und Barometerstand.

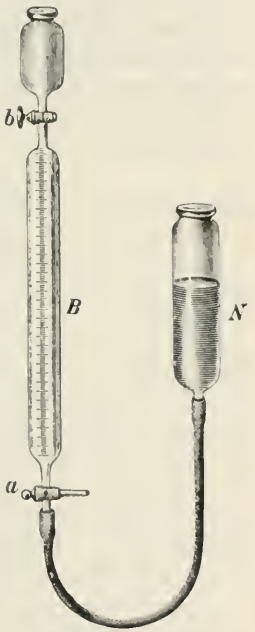


Fig. 153.

Nun verbindet man die untere Spitze der Bürette mit dem Schlauch des Reservoirs *N*, dreht den Hahn so, daß das Reservoir mit der äußeren Luft kommuniziert, spült durch Eingießen von Wasser die untere Spitze der Bürette und des Hahnes gut aus und schließt nun den Hahn. Man bringt hierauf in die Niveauflasche 100 ccm einer Lösung von Kaliumarsenit (bereitet durch Lösen von 4,95 g arseniger Säure in verdünnter Kalilauge, Entfärben der mit Phenolphtalein versetzten Lösung durch Schwefelsäure, Verdünnen auf 1000 ccm und Einstellen unter den gleichen Bedingungen wie unten beschrieben. Die nach S. 148 mit Bicarbonat bereitete Lösung ist für den genannten Zweck unbrauchbar, da die bei der Absorption des Chlors entstehende Salzsäure so viel Kohlendioxyd entwickelt, daß es unmöglich ist, eine zur Absorption genügende Menge der Lösung in die Bürette zu bringen). Durch Zusammenpressen des Schlauches treibt man zurückgebliebene Luft hinaus, stellt *N* hoch, öffnet den unteren Bürettenhahn und läßt etwas Arsenitlösung in die Bürette eintreten. Durch Neigen und Schütteln der Bürette bewirkt man vollständige Absorption des Chlors und teilweise Absorption des Kohlendioxyds, die durch Einsaugen von 10 ccm Kalilauge (1 : 2) und gutes Schütteln vervollständigt wird. Man stellt nach stattgefundenem Temperaturausgleich auf gleiche Niveaus ein und ermittelt das absorbierte Gas $CO_2 + Cl_2 = a$ ccm, reduziert auf 0° und 760 mm a_1 ccm. Zur Bestimmung des Chlors entleert man bei geschlossenem Dreiweghahne den Inhalt des Niveaugefäßes *N* in einen großen Erlenmeyerkolben. Zum Schlusse dreht man den Dreiweghahn so, daß alle Flüssigkeit abfließen kann, entfernt den Schlauch von der Bürette, spült diesen, sowie

N mehrere Male mit destilliertem Wasser aus, läßt den Inhalt der Bürette in den Kolben fließen und wäscht durch Eingießen von Wasser in den Trichter gehörig aus. Den Inhalt des Kolbens versetzt man mit 2 Tropfen Phenolphtalein, neutralisiert mit Salzsäure, fügt 60 ccm Natriumbicarbonatlösung (35 g in 1000 ccm Wasser gelöst) und Stärke hinzu und titriert den Überschuß der arsenigen Säure mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zurück. Jedes ccm $^1/_{10}$ N-arseniger Säure entspricht 1,1016 ccm Chlor von 0° und 760 mm. Werden b ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zur Rücktitration der Kaliumarsenitlösung verwendet, so ergibt sich der Chlorgehalt in ccm (reduz. auf Normalbedingungen) aus: $(100 - b) \times 1{,}1016$ ccm, und der Kohlendioxydgehalt in ccm aus: $a_1 - (100 - b) \times 1{,}1016$. Behufs Angabe des Gehaltes des Gases an Chlor und Kohlendioxyd in Volumprozenten wird das Volumen (V ccm) der Bürette ebenfalls auf Normalbedingungen (V_1 ccm) reduziert und nun die Volumprozente ermittelt.

$$\text{Volumprozente Chlor} = \frac{(100 - b) \times 1{,}1016 \times 100}{V_1} \text{ und Volumprozente}$$

$$\text{Kohlendioxyd} = \frac{[a_1 - (100 - b) \times 1{,}1016]\ 100}{V_1}.$$

Die Methode gibt sehr gute Resultate und hat vor der ebenfalls gute Werte ergebenden Jodkaliummethode den Vorzug erheblicherer Billigkeit.

Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1853; 1906) bedienen sich einer ähnlichen Methode, verwenden aber anstelle der neutralen Arsenitlösung die gewöhnliche, nach S. 148 bereitete bicarbonatalkalische Lösung, was bei Untersuchung von hochprozentigem Chlorgas zu dem auf S. 583 erwähnten Nachteil führt.

e) Quecksilbermethode. Diese von Ferchland (Elektrochem. Zeitschr. **13**, 114; 1906) herrührende Methode ist im Lungeschen Laboratorium von Philosophoff (Chem.-Ztg. **31**, 959; 1907) nachgeprüft und zweckmäßiger gestaltet worden.

Eine trockene Buntebürette oder besser eine Bürette, Fig. 153, deren Gesamtinhalt (v) von Hahn zu Hahn genau bekannt ist, wird durch längeres Durchleiten des zu untersuchenden Gases mit diesem gefüllt, wobei der Anschluß an die Chlorleitung zweckmäßig am unteren Hahn erfolgt, so daß das schwerere Gas die leichtere Luft rasch verdrängt. Die unter Atmosphärendruck mit dem technischen Chlorgas gefüllte Bürette wird nun in eine Klammer senkrecht eingespannt und an den unteren Hahn ein mit Quecksilber gefülltes Niveaurohr mittelst eines starkwandigen Schlauches angeschlossen. Der Schlauch ist ganz mit Quecksilber gefüllt, so daß keine Luft in die Bürette eindringen kann. Nach Anbringung von Eisendrahtligaturen wird der untere Glashahn der Bürette geöffnet. Nun steigt Quecksilber in die Bürette ein und absorbiert anfänglich das Chlor ziemlich rasch, bis es sich mit einer zusammenhängenden Haut überzieht, welche die weitere Absorption erschwert. Man schließt nun den unteren Hahn und bewirkt durch Schütteln der Bürette

die vollständige Absorption des Chlors. Die Wand der Bürette bedeckt sich dabei mit einem undurchsichtigen Spiegel, und auf dem Quecksilber schwimmt ein pulveriger Körper, aus Kalomel mit eingeschlossenem Quecksilber, bestehend. Ist nach kurzem Schütteln die Absorption des Chlors beendet, so öffnet man den unteren Hahn, stellt in Bürette und Niveaurohr das Quecksilber annähernd gleich und läßt zum Temperaturausgleich 10—15 Minuten stehen. Nach Ablauf dieser Zeit bringt man in den oberen Becher 1 ccm gesättigte Kochsalzlösung und saugt diese durch Erzeugung von Minderdruck in die Bürette. Hierdurch sinkt der pulverige Körper, der sonst die genaue Ablesung unmöglich macht, zu Boden, und es entsteht ein genau ablesbarer Meniskus. Man stellt nun auf Atmosphärendruck ein, wie beim Nitrometer S. 159 beschrieben, und liest das Gasvolumen ab (*a*). Hierauf gießt man in den Becher etwas konz. Kalilauge (1 : 2) ein, läßt sie in die Bürette eintreten, bewirkt durch Schütteln Absorption des Kohlendioxyds und liest nach Einstellung auf Atmosphärendruck ab (*b*). Dann ergibt die Formel $\frac{(b-a) \times 100}{v}$ die Prozente Kohlendioxyd im untersuchten Chlorgase. Eine Korrektur für Feuchtigkeitstension ist bei der Anwendung so konzentrierter Lösungen nicht notwendig.

Für manche Zwecke, speziell für die Untersuchung von Chlor — Chlorwasserstoffgemischen aus dem Zersetzer beim Deaconprozeß (s. S. 578), ist folgender von uns verbesserter Vorschlag von Philosophoff (Chem.-Ztg. **31**, 1256; 1907) mit Vorteil anzuwenden.

Als Niveaugefäß verwendet man ein in ccm geteiltes Meßrohr, am besten eine Buntebürette. Man läßt den Stand des Quecksilbers in der Niveau-Buntebürette vor der Absorption des Chlors ab, absorbiert mit Quecksilber das Chlor, stellt nun auf gleichen Druck ein, indem man ähnlich wie bei der Nitrometereinstellung (S. 159) einen Tropfen Kochsalzlösung in die Hahnbohrung der Niveau-Buntebürette einführt und bis zur richtigen Einstellung die Büretten gegenseitig verschiebt (Ablesung v ccm.) Man absorbiert nun durch Einlaufenlassen von Lauge das Kohlendioxyd resp. den Chlorwasserstoff, stellt neuerdings auf gleichen Druck ein und liest ab (Ablesung v_1 ccm). Beträgt der Büretteninhalt der Meßbürette V ccm, dann ergeben sich Prozente Chlor aus $\frac{v \times 100}{V}$ und Prozente Kohlendioxyd resp. Chlorwasserstoff aus $\frac{(v - v_1) \times 100}{V}$.

f) Andere Methoden. Nourisson (Chem.-Ztg. **28**, 107; 1904) untersucht Deacon- und Elektrolytchlor in einem Orsat-Apparate, indem zuerst das Chlor durch Zinnchlorür, darauf das Kohlendioxyd durch Natronlauge und schließlich der Sauerstoff durch metallisches Kupfer und Ammoniak absorbiert werden. Schloetter (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 301; 1904)

absorbiert das Chlor durch Hydrazinsulfat, das für je 2 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff frei macht, und darauf die CO_2 durch Natronlauge.

3. Wenn Wasserdampf in den Deacon-Gasen bestimmt werden soll, so schaltet man eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Bimsstein-U-Röhre oder einen Schwefelsäure-Kugelapparat zwischen das im Leitungsrohre angebrachte Glasrohr und die für H Cl und Cl bestimmten Absorptionsapparate ein und bestimmt die Gewichtszunahme. Man muß aber vor dem Wägen einige Zeitlang trockene Luft durch den Bimssteinapparat saugen, um alles Cl und HCl aus der Schwefelsäure zu vertreiben, und bringt dann am besten hinter dem Trockenapparate noch ein zweites gewogenes Schwefelsäurerohr an.

IV. Chlorkalkfabrikation.

Die Untersuchung des zum Füllen der Kammern benutzten Kalkes ist schon S. 573 beschrieben. Beim Betrieb kommt es wesent-

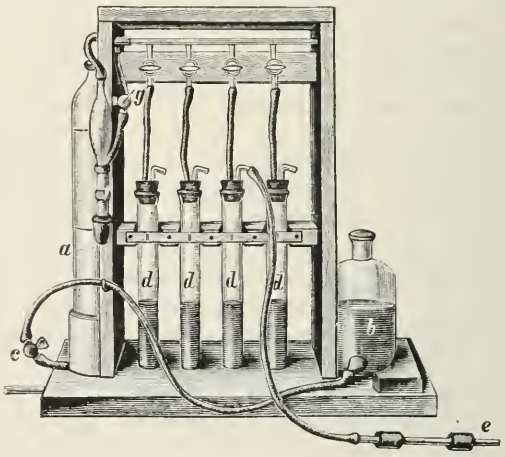


Fig. 154.

lich darauf an, den Chlorkalk hinreichend stark zu machen, was durch seine im nächsten Abschnitt zu beschreibende Analyse kontrolliert wird. Selbstverständlich ist darauf zu sehen, daß man aus der Kammer ein wirkliches Durchschnittsmuster bekommt.

Ehe man eine Chlorkalkkammer öffnet, muß man sich überzeugen, daß dies ohne Gefahr für die Gesundheit der Arbeiter und ohne Belästigung für die Nachbarschaft geschehen kann (vgl. darüber Lunges Sodaind. III, 402). In England ist es gesetzlich vorgeschrieben, daß der Gehalt des Gases, ehe man die Kammer öffnet, die Grenze von 5 Grains pro Kubikfuß (= 11,5 g pro cbm) nicht überschreiten dürfe.

Die entsprechende Prüfung der Kammerluft auf ihren Chlorgehalt kann man z. B. in einem Orsat-Apparate

vornehmen, wie er in vereinfachter Form nach Fleming-Stark (Journ. Soc. Chem. Ind. **4**, 311; 1885) in Fig. 154 gezeigt ist.

a ist eine zum Messen des Gases dienende Bürette, welche mit Wasser gefüllt und durch einen Kautschukschlauch mit dem Reservoir *b* verbunden ist. Zwischen Bürette und Reservoir befindet sich ein Hahn *c* mit zwei unter rechten Winkeln zueinander stehenden Öffnungen, von denen die eine einen kleinen, die andere einen großen Durchmesser hat. Diese Einrichtung gestattet einen starken Zufluß des Wassers, während die Bürette gefüllt wird, und einen beschränkten Abfluß, während das Gas durch die Lösungen streicht. Von den 4 Röhren *d*, welche wäßrige Jodkaliumlösungen enthalten, kann jede durch einen Glashahn mit der Meßbürette verbunden werden. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen der Absorptionsröhren mündet eine fast bis auf den Boden gehende Röhre, die durch Rohr *e* mit der Chlorkalkkammer in Verbindung steht und an ihrem unteren Ende verengt ist, damit die in die Flüssigkeit eintretenden Gasblasen zerteilt werden. Durch eine zweite unterhalb des Stopfens abschneidende Röhre ist jede Röhre *d* mit der Meßbürette verbunden. Zwischen den Absorptionsröhren und der Bürette ist eine kleine Waschflasche eingeschaltet, welche Jodkaliumlösung und Stärke enthält. Der zwischen Waschflasche und Bürette befindliche Zweiweghahn *g* gestattet beim Füllen der Bürette der Luft den Austritt, ohne daß dieselbe durch die Waschflasche geht.

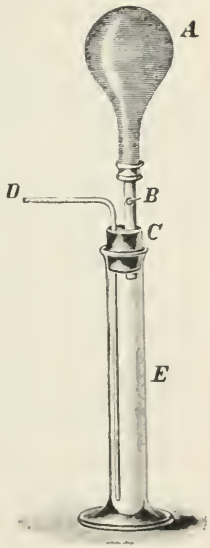


Fig. 155.

Beim Gebrauche des Apparates zieht man eine in *a* abgemessene Menge von 387,7 ccm Gas durch die in einer der Röhren *d* befindliche Lösung. Die Flüssigkeit in der Waschflasche gibt Gewißheit bezüglich der Absorption alles Chlors. Der Röhreninhalt wird dann in ein Becherglas gegeben und mit $^1/_{10}$ Normallösung von arsenigsaurem Natrium titriert. Die Anzahl der Kubikzentimeter dieser Lösung gibt, mit 2 multipliziert, die in einem Kubikfuß (1 engl. Kubikfuß = 0,0283 cbm) des Chlorkammergases enthaltenen Grains (1 Grain = 0,0648 g) Chlor.

Die englischen Fabrikinspektoren (Lunge, Sodaind. III, 403) bedienen sich des einfachen, in Fig. 155 gezeigten Apparates. *A* ist eine gewöhnliche Kautschukspritze von ca. 100 ccm Inhalt, in deren Mundstück ein kleines Loch *B* gebohrt ist; das Ende dieses Rohres geht durch den Kork *C*, ebenso ein rechtwinkliges Glasrohr *D*, das in den Zylinder *E* bis fast zum Boden eintaucht. Das untere Ende von *D* muß so weit verengert sein, daß man nur eine feine Nähnadel durchführen kann. Man füllt *E* mit der unten zu beschreibenden Lösung, führt das äußere Ende von *D* in ein in der Chlorkalkkammer 0,6 m über dem Boden

angebrachtes Loch ein, drückt *A* zusammen, verschließt das Loch *B* mit dem Finger und hebt den Druck auf *A* auf. Indem sich der Kautschuk ausdehnt, wird Kammerluft durch *D* in die Flüssigkeit *E* gesaugt. Man bemerkt die Zahl der Birnenfüllungen, welche nötig ist, um die Flüssigkeit in *E* durch Ausscheidung von Jod zu färben. Jede Birnenfüllung von 4 Unzen = ca. 100 ccm entspricht $^1/_{250}$ Kubikfuß. Eine Lösung, bei der 10 Birnenfüllungen $2^1/_2$ Grains Chlor im Kubikfuß (also 5 Füllungen 5 Grains) anzeigen, wird wie folgt bereitet: 0,3485 g arsenige Säure, aufgelöst in Soda und mit Schwefelsäure neutralisiert, 25 g Jodkalium, 5 g gefälltes Calciumcarbonat, 6—10 Tropfen Ammoniak, alles auf ein Liter verdünnt. Hiervon werden für jede Probe 26 ccm verwendet, unter Zusatz von ein wenig Stärkekleister.

V. Fabrikation von chlorsaurem Kali.

Wir betrachten hier die Fabrikation nach der alten Methode, durch Behandlung von Kalkmilch mit Chlor in der Wärme. Über Kalk und Kalkmilch vgl. S. 573 f. Die entstehenden Laugen müssen auf ihren Gehalt an chlorsaurem Salz untersucht werden, um den späteren Zusatz von Chlorkalium berechnen zu können; ferner auf den Gehalt an Chlorcalcium, um den Gang der Arbeit zu kontrollieren.

Zur Bestimmung des Chlorats mißt man nach Lunge mit einer genauen Pipette 2 ccm der Lauge ab, bringt in einen Ventilkolben, Fig. 42, S. 131, setzt etwas heißes Wasser und einen Tropfen Alkohol zu und kocht, ohne den Ventilstopfen aufzusetzen, bis die Austreibung des in der Lauge aufgelösten freien Chlors durch Verschwinden des Chlorgeruchs und der roten Farbe erwiesen ist. Dann läßt man abkühlen, setzt 25 ccm der S. 569 beschriebenen sauren Ferrosulfatlösung zu (welche a ccm Halbnormalpermanganat entspricht), kocht 10 Minuten lang und schließt den Kolben mit seinem Ventilstopfen. Nach dem Erkalten titriert man mit Halbnormalpermanganat, wovon man bis zur Rötung b ccm braucht. Das in der Lauge enthaltene Chlorat, berechnet als $KClO_3$ ist dann = 5,107 (a—b) Gramm, und sie wird theoretisch 3,106 (a—b) Gramm reines Chlorkalium pro Liter zur Umwandlung des Calciumsalzes in Kaliumsalz brauchen[1]).

Ganz ebenso bestimmt man auch das Chlorat in den Mutterlaugen.

Natürlich kann man auch das Chlorat durch die Bunsensche Methode: Destillation mit konzentrierter Salzsäure und Auffangen des Chlors in Jodkaliumlösung bestimmen; doch ist dies ebensowenig ratsam wie beim Braunstein (S. 569).

Die von Rasenack angegebene Methode (Dammers Lexikon der Verfälschungen S. 423) besteht in Ausfällung des Chlorid-

[1]) Rosenbaum (Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 80; 1893) beschreibt genau dieselbe, von Lunge längst beschriebene Methode, ohne etwas Neues hinzuzufügen.

chlors durch Silbernitrat und Reduktion des Chlorats im Filtrat durch Zink zu Chlorid, das nun titriert wird. Diese Methode ist weit umständlicher als die obige, was natürlich von allen anderen Reduktionsmethoden gilt, die auf eine Bestimmung des erzeugten Chlorids hinauslaufen. Auch auf die jodometrische Methode zur Chloratbestimmung von de Koninck und Nihoul (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 477; 1890) kann hier nur verwiesen werden. Über andere Methoden siehe „Kaliumchlorat" (S. 605.)

Das Chlorid (Calciumchlorid) in den Laugen wird folgendermaßen bestimmt: Man behandelt 1 ccm der Lauge wie oben zur Zerstörung von freiem Chlor bis zum Verschwinden der roten Farbe, setzt etwas gelbes Kaliumchromat zu und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung nach S. 149. Jedes ccm der Silberlösung zeigt eine mit 7,456 g KCl äquivalente Menge Chlor pro Liter an.

Will man das frei und als Hypochlorit vorhandene Chlor in diesen Laugen für sich bestimmen, so läßt man die rohe Lauge in überschüssige Jodkaliumlösung einfließen und ermittelt das ausgeschiedene Jod durch Titrierung mit Natriumthiosulfat. Man darf nicht etwa zuerst Natriumcarbonat zur Absorption verwenden und dann erst Jodkalium zusetzen, weil dann durch Bildung von Jodsäure und durch Oxydation des Thiosulfats erheblich zu viel Jod verbraucht wird (Friedheim, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 145; 1893). Man kann aber nach Pontius das bleichende Chlor nach Zusatz von Natriumbicarbonat direkt durch Jodkaliumlösung titrieren; vgl. S. 593.

Oder aber man titriert nach Penot, wie bei Chlorkalk beschrieben, durch Zusatz von arsenigsaurem Natron, unter Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier, bis dadurch keine Blaufärbung mehr verursacht wird, oder aber durch Zusatz eines Überschusses der Arsenlösung und Zurücktitrieren mit Jodlösung.

C. Endprodukte.

1. Chlorkalk.

Bei der veränderlichen Natur dieser Ware muß auf die richtige Entnahme und Aufbewahrung der Proben ganz besonderes Gewicht gelegt werden. Sowohl Berührung mit Luft als auch das Tageslicht, noch mehr das Sonnenlicht, wirken sehr schädlich ein. Man entnimmt die Proben aus den einzelnen Fässern mittels eines passenden Probenstechers (S. 15f.), bringt sie nacheinander in ein jedesmal wieder sofort zu verschließendes Pulverglas, bewirkt die Mischung, die Verteilung auf die einzelnen Musterflaschen und das Versiegeln möglichst rasch in der S. 16 beschriebenen Weise und bewahrt diese Flaschen bis zu der (möglichst bald auszuführenden) chemischen Untersuchung an einem kühlen, dunklen Orte auf.

Die technische Analyse des Chlorkalks umfaßt ausschließlich dessen Gehalt an bleichendem Chlor, d. h. an der Verbindung $Ca\begin{matrix}Cl\\O\,Cl\end{matrix}$, die sich beim Auflösen in Wasser in $Ca(OCl)_2 + Ca\,Cl_2$ zerlegt und daher die Reaktionen der Hypochlorite gibt. Man drückt in England und Amerika allgemein, in Deutschland und anderen Ländern gewöhnlich das bleichende Chlor in Gewichtsprozenten aus. Dagegen in Frankreich und teilweise auch in anderen Ländern sind die Gay-Lussacschen Grade gebräuchlich, welche die von 1 kg Chlorkalk zu entwickelnde Zahl von Litern Chlorgas, auf 0° und 760 mm reduziert, bedeuten. Die folgende Tabelle zeigt das Verhältnis zwischen den französischen Graden (mit Zugrundelegung des experimentell gefundenen Wertes für das Litergewicht des Chlors) und den Gewichtsprozenten (also den englischen Graden).

Franz. Grade	Proz. Chlor	Franz. Grade	Proz. Chlor	Franz. Grade	Proz. Chlor	Franz. Grade	Proz. Chlor	Franz. Grade	Proz. Chlor
63	20.28	77	24.79	91	29.29	105	33.80	119	38.31
64	20.60	78	25.11	92	29.62	106	34.12	120	38.63
65	20.92	79	25.43	93	29.94	107	34.44	121	38.95
66	21.25	80	25.75	94	30.26	108	34.77	122	39.27
67	21.57	81	26.07	95	30.58	109	35.09	123	39.59
68	21.89	82	26.40	96	30.90	110	35.41	124	39.92
69	22.21	83	26.72	97	31.23	111	35.73	125	40.24
70	22.53	84	27.04	98	31.55	112	36.05	126	40.56
71	22.86	85	27.36	99	31.87	113	36.38	127	40.88
72	23.18	86	27.68	100	32.19	114	36.70	128	41.20
73	23.50	87	28.01	101	32.51	115	37.02	129	41.53
74	23.82	88	28.33	102	32.83	116	37.34	130	41.85
75	24.14	89	28.65	103	33.16	117	37.66	131	42.17
76	24.47	90	28.97	104	33.48	118	37.99	132	42.49

Wir geben ferner eine Tabelle, welche das spez. Gewicht von Chlorkalklösungen anzeigt (nach Lunge und Bachofen, Zeitschr. f. angew. Chem. **6**, 326; 1893).

Spez. Gew. bei 15°	Bleich. Chlor g pro l	Spez. Gew. bei 15°	Bleich. Chlor g pro l	Spez. Gew. bei 15°	Bleich. Chlor g pro l
1.1155	71.79	1.0800	49.96	1.0350	20.44
1.1150	71.50	1.0750	45.70	1.0300	17.36
1.1105	68.40	1.0700	42.31	1.0250	14.47
1.1100	68.00	1.0650	39.10	1.0200	11.41
1.1060	65.33	1.0600	35.81	1.0150	8.48
1.1050	64.50	1.0550	32.68	1.0100	5.58
1.1000	61.50	1.0500	29.60	1.0050	2.71
1.0950	58.40	1.0450	26.62	1.0025	1.40
1.0900	55.18	1.0400	23.75	1.0000	0.00
1.0850	52.27				

Zur Bestimmung des bleichenden Chlors gibt es eine große Anzahl von Methoden, von denen hier nur die wichtigsten zu besprechen sind. (Näheres in Lunges Sodaind. III, 377.)

Die älteste und in Frankreich merkwürdigerweise noch heut herrschende Methode ist die Gay-Lussacsche Arsenmethode (Ann. Chim. Phys. (2) **60**, 225; 1835 und **26**, 162; 1824). Sie beruht auf der Behandlung des Chlorkalkes mit salzsaurer Lösung von arseniger Säure, bereitet durch Auflösen von 4,494 g As_2O_3 in Salzsäure und Wasser zu einem Liter. Hiervon werden 10 ccm herauspipettiert, mit einigen Tropfen Indiglösung blau gefärbt und nun von der durch Verreiben von 10 g Chlorkalk mit Wasser auf ein Liter dargestellten Lösung so lange zugesetzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Da 0,04494 g As_2O_3 gerade 10 ccm Chlorgas von 0° und 760 mm Druck (das experimentell gefundene Litergewicht zugrunde gelegt) entspricht, so braucht man nur mit den verbrauchten ccm der Chlorkalklösung in 1000 zu dividieren, um die Anzahl der Liter Chlorgas zu erfahren, welche 1 kg Chlorkalk liefern würde. Dieses Verfahren ist aber sehr ungenau. Die Methode liefert ganz verschiedene Resultate je nach dem Grade der Verdünnung und der Menge der überschüssigen Säure; da Chlor und arsenige Säure in verdünnten Lösungen nebeneinander bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe kein Zeichen, daß die arsenige Säure umgewandelt sei, und da ferner die Indigfarbe an der Einfallstelle der Chlorlösung immer teilweise zerstört wird, so wird die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation sehr undeutlich.

Denigés (J. pharm. chim. (5) **23**, 101; 1891) ersetzt wegen dieser allmählichen Entfärbung das Indigsulfat durch Bromkalium, wobei die Flüssigkeit mit Beendigung der Reaktion sehr deutlich gelb wird. Derselbe Indikator soll sich nach D. auch sehr gut für die unter dem Namen „Eau de Javel" käuflichen Hypochlorite, wenn sie durch Permanganat rosa gefärbt sind, eignen. Denn das nur in sehr geringer Menge vorhandene Permanganat wird zuerst durch die Arsenigsäurelösung zersetzt. — Zur Bestimmung verfährt man in üblicher Weise, indem man 10 ccm der chlorometrischen Flüssigkeit mit einigen Tropfen konzentrierter Bromkaliumlösung versetzt und nun die chlorhaltige Flüssigkeit bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung zugibt.

Ebensowenig genau und empfehlenswert ist die früher in England und Deutschland allgemein übliche Methode von Graham, in Deutschland als Graham-Otto sche bekannt. Sie beruht darauf, daß Chlorkalk in saurer Lösung Eisenoxydulsalze sofort in Ferrisalze umwandelt. Man löst die 0,5 g Chlor entsprechende Menge reinen Eisenvitriols, nämlich 3,92 g (das von F. Mohr warm befürwortete Ferroammoniumsulfat ist hier völlig unbrauchbar) in 50 ccm Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und läßt einen aus 5 g Chlorkalk und 100 ccm Wasser hergestellten Brei aus einer Bürette einfließen, so lange eine Tüpfelprobe mit Ferricyankalium noch die Anwesenheit von Oxydul anzeigt. Diese Methode ist nicht nur ganz ungenau, sondern auch sehr unbequem.

Alle Methoden zur Chlorkalkanalyse müssen nach allgemeinem Handelsgebrauche davon ausgehen, daß man nicht die klare Lösung, sondern einen das Unlösliche in ganz gleichförmiger Verteilung enthaltenden dünnen Brei analysiert, da auch das Unlösliche noch Bleichwirkung hat. Schon aus diesem Grunde sind alle Methoden ungenau, die, wie die bisher beschriebenen, den Chlorkalkbrei aus einer Bürette auslaufen lassen, wobei nie vollkommen gleichförmige Verteilung erreicht werden kann. Bei den folgenden Methoden ist dieser Fehler nicht vorhanden. Die Muster werden in folgender Weise vorbereitet.

Bei allen Chlorkalkbestimmungen muß der Chlorkalk auf das innigste mit dem Wasser verrieben sein. Man hat sich dabei vor zu viel und vor zu wenig Wasser, das man beim Zerreiben zusetzt, gleichermaßen zu hüten. Der verriebene zarte Brei darf nicht so wenig Wasser enthalten, daß er beim Spülen in den Literkolben den Chlorkalk als schwer verteilbare Masse wieder ausscheidet. Man fügt, um dies zu vermeiden, am besten zu dem gleichmäßig verriebenen Brei im Mörser selbst noch etwas Wasser und verreibt letzteres mit ersterem noch kurze Zeit. War das Verreiben gut ausgeführt, so muß sich der Brei bei weiterem Zusatz von Wasser im Literkolben ohne Schwierigkeit sofort in der größeren Menge Wasser verteilen.

Die jodometrische Methode Bunsens (Ann. **86**, 265; 1853) beruht darauf, daß der Chlorkalk aus einer Jodkaliumlösung bei Zusatz von Salzsäure eine dem wirksamen Chlor äquivalente Menge Jod ausscheidet, das im überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt und dann durch $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung austitriert wird (S. 144). Wenn man 1 g Chlorkalk verwendet hat, ergeben die verbrauchten ccm des Thiosulfats, multipliziert mit 0,3546, die Prozente bleichendes Chlor. Irgend großer Überschuß von Salzsäure muß vermieden werden, und man muß rasch arbeiten, um Chlorverlust zu vermeiden. Am besten gibt man zu dem dünnen Chlorkalkbrei (aus 1 g Chlorkalk und ca. 100 ccm Wasser) 2—3 g Jodkalium und ca. 10 Tropfen Salzsäure hinzu, rührt einmal ganz langsam mit dem Glasstabe herum, um das ausgeschiedene Jod gleichmäßig durch die Flüssigkeit zu verteilen, setzt alsdann rasch und ohne jedes Rühren die Thiosulfatlösung so lange zu, bis die Farbe der Flüssigkeit schwach hellgelb geworden ist, fügt Stärkelösung hinzu, bis die Flüssigkeit tief blau ist, und titriert, Tropfen für Tropfen, langsam zu Ende.

Bei sorgfältiger Ausführung, aber nur bei solcher, gibt diese Methode gute Resultate, aber bestenfalls keine besseren als das Penotsche Verfahren. Sie wird schon darum in Fabriken wenig angewendet, weil sie durch den Verbrauch an Jodkalium teuer kommt; der Vorschlag R. Wagners (Dinglers Journ. **154**, 146; 1859), die entfärbten Lösungen immer wieder zur Auflösung von Jod anzuwenden, ist schon wegen der Verdünnung derselben, aber auch aus anderen Gründen undurchführbar.

Bei dieser Methode zeigt sich als sehr störend eine oft sehr schnell eintretende Nachbläuung, die beim Titrieren von unreinen Lösungen

häufig den Endpunkt überhaupt nicht genau erkennen läßt. Solche Fälle ereignen sich namentlich bei der Untersuchung von desinfizierten Abwässern auf überschüssigen Chlorkalk, wie R. Schultz gefunden hat (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 833; 1903), und werden durch oxydierende Substanzen, wie Eisenoxyd und Calciumchlorat, verursacht. Man kann in diesen Fällen nach Schultz sehr gute Resultate erzielen, wenn man das mit Jodkalium versetzte Abwasser nicht mit Salzsäure, sondern mit Essigsäure ansäuert und dann mit Thiosulfatlösung austitriert, bei sehr gefärbten Wässern bis zur Farbengleichheit.

Noch weniger Anwendung in der Technik findet die Bunsensche Destillationsmethode, bei der man in einem Kolben den Chlorkalk durch Salzsäure zersetzt, das Chlor durch Kochen austreibt, in einer umgekehrten Retorte in Jodkalium auffängt und das ausgeschiedene Jod titriert. Hierbei würde etwa vorhandenes Chlorat ebenfalls sein Chlor abgeben. Fogh (zitiert von Foerster und Jorre, Journ. prakt. Chem., N. F., **59**, 58; 1899) hat dafür einen mit Glasschliffen zusammengesetzten, im übrigen durchaus nichts Neues bietenden Apparat konstruiert. Es ist schon oft darauf hingewiesen worden, daß dieses Verfahren Fehlerquellen besitzt, denen nicht einmal der Vorzug der Einfachheit der Ausführung entgegensteht. Bunsen selbst wendet die Destillationsmethode nach seinem klassischen Aufsatze (Ann. **86**, 265; 1856) auf Hypochlorite gar nicht an. Vgl. darüber auch Winteler, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 33; 1903.

Pontius (Chem.-Ztg. **28**, 59; 1904) titriert Chlorkalk nach Zusatz von Natriumbicarbonat mit Jodkaliumlösung wie folgt. Man löst 7,1 g Chlorkalk wie gewöhnlich in 1 l Wasser, nimmt je 50 ccm = 0,355 g heraus, setzt dazu ca. 3 g festes Natriumbicarbonat, das sich darin auflöst, fügt 1—2 ccm Stärkelösung hinzu und titriert sofort (ehe die frei werdende unterchlorige Säure auf die Stärke einwirken kann) unter gutem Umrühren mit $^1/_{10}$ N.-Jodkaliumlösung, bis die rotbraune, später blaue Farbe nicht mehr verschwindet, sondern eine bleibende hellblaue Färbung entsteht. Die Reaktion besteht in einer Umwandlung der unterchlorigen Säure mit $NaHCO_3$ und KJ in Kaliumjodat: $3\,CaOCl_2$ (= 6 Cl) + $6\,NaHCO_3 + KJ = KJO_3 + 3\,CaCO_3 + 6\,NaCl + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$). Das Verfahren eignet sich auch für Bleichflüssigkeiten, bei denen man die unterchlorige Säure durch Borsäure frei macht. Es soll namentlich für ungefähre Einstellung bei Substanzen von ganz unbekanntem Gehalt dienen und ist dafür in der Tat nach Lunges Erfahrung noch bequemer als die Penotsche Methode, die ihm aber an Genauigkeit jedenfalls überlegen ist.

Die weitaus gebräuchlichste chlorometrische Methode, die keine Fehlerquellen hat und sich dabei durch einfache und leichte Ausführbarkeit auszeichnet, ist die von Penot (Journ. prakt. Chem. **54**, 59; 1851), welcher von Lunge folgende Form gegeben worden ist:

Man verwendet dazu eine alkalische $^1/_{10}$ N.-Arsenitlösung (Gay-Lussac arbeitete mit saurer Lösung), deren Bereitung schon S. 148 beschrieben ist. Infolge davon tritt die Oxydation des As_2O_3

durch 4 At. Chlor zu As_2O_5 ganz glatt ohne Entweichen von Chlor ein und das Ende der Reaktion wird durch Bläuung von Jodkaliumstärkepapier vollkommen scharf angezeigt. Man kann auch, wenn man will, einen Überschuß von Arsenitlösung zusetzen und dann durch $^1/_{10}$ N.-Jodlösung zurücktitrieren, doch wird dies, was ja zwei Maßflüssigkeiten erfordert und keineswegs genauer ist, meist nicht ausgeführt, sondern, wie folgt, verfahren.

Man wägt 7,092 g des gut gemischten Chlorkalkmusters ab, zerreibt dies in einem Porzellanmörser, dessen Schnauze unten etwas eingefettet ist, mit wenig Wasser zu einem völlig gleichmäßigen, zarten Brei, verdünnt mit mehr Wasser, spült das Ganze in einen Literkolben, verdünnt bis zur Marke und pipettiert für jede Probe nach gutem Umschütteln des Kolbens 50 ccm = 0,3546 g Chlorkalk in ein Becherglas. Hierzu läßt man unter fortwährendem Umschwenken die $^1/_{10}$ N.-Arsenlösung (Bereitung und Prüfung S. 148) laufen, bis man nicht mehr weit von der zu erwartenden Grädigkeit entfernt ist. Dann bringt man ein Tröpfchen des Gemisches auf ein Stück Filtrierpapier, das mit einer etwas jodkaliumhaltigen Stärkelösung angefeuchtet ist. Je nach der Tiefe der entsprechenden blauen Farbe (bei größerem Überschusse an Chlor wird der Fleck braun) setzt man wieder mehr oder weniger Arsenlösung zu und wiederholt das Tüpfeln, bis das Reagenspapier nur noch kaum merklich oder gar nicht gebläut wird. Jedes ccm der Arsenlösung zeigt 1 Proz. bleichendes Chlor an.

Man kann sich zu diesen Tüpfelversuchen auch ein geeignetes Jodkaliumstärkepapier, wie folgt, bereiten. 1 g Stärke wird mit 100 ccm Wasser gekocht, die Lösung wird filtriert und zum Filtrate 0,1 g Jodkalium zugesetzt. Mit dieser Lösung wird Filtrierpapier getränkt, worauf man auf Porzellantellern u. dgl. bei einer Temperatur von 40 bis 50° (lauwarmes Sandbad u. dgl.) trocknet. Beim Tüpfeln wird das Papier mit einer Spritzflasche naß gespritzt[1]); drei bis vier solcher genäßter Papierstreifen werden auf eine Glasplatte gelegt, von welcher man das überschüssige Wasser der Streifen abfließen läßt. Nun wird getüpfelt. Indem man hierbei gegen das Ende der Titration die Glasplatte gegen das Licht hält, läßt sich das Verschwinden des blauen Flecks scharf erkennen.

Die Penot sche Methode ist so leicht, bequem und genau, daß man eigentlich gar keine andere braucht. Immerhin mag es angenehm sein, zuweilen eine ganz unabhängige Kontrollmethode anzuwenden, wozu am meisten die von Lunge[2]) angegebene gasvolumet-

---

[1]) Die Reaktion auf feuchtem (aber nicht zu nassem) Papier ist weit reiner und empfindlicher als auf trockenem Papier.

[2]) Lunge, Chem. Ind. **8**, 168; 1885; Ber. **19**, 868; 1886; Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 8; 1890. Dieselbe Methode ist später von A. Baumann und Vanino bearbeitet worden, ohne daß sie irgend etwas wesentlich Neues beigebracht hätten: vgl. ebend. S. 80, 136, 509. Die von Vanino angewendete Ansäuerung ist verwerflich.

rische Bestimmung mittels Wasserstoffsuperoxyds im Nitrometer oder Gasvolumeter geeignet ist, bei der nach der Reaktion: $CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$ ein dem Volumen des aktiven Chlors gerade gleiches Volumen Sauerstoff entwickelt wird. Die Operation wird in einem mit „Anhängefläschchen" versehenen Instrumente vorgenommen, ganz wie bei der entsprechenden Braunsteinanalyse (S. 163 u. 570).

Man stellt zweckmäßig die Lösung des Chlorkalks so, daß 25 ccm derselben (= 1 g Chlorkalk) zur Zersetzung gelangen. Man verreibt also beispielsweise 20 g Chlorkalk mit Wasser in öfters geschilderter Weise, füllt zu 500 ccm auf und berechnet dann jedes Kubikzentimeter des entwickelten Sauerstoffes nach Reduktion auf 0° und 760 mm = 0,003168 g oder = 0,3168 Proz. Chlor. Hierbei muß man ein Kugelnitrometer mit Einteilung bis 140 ccm anwenden. Will man mit einem nur 30—50 ccm fassenden Nitrometer arbeiten, so darf man von der erwähnten Lösung nur 5 ccm nehmen, wo dann jedes ccm Sauerstoff schon $5 \times 0{,}3168 = 1{,}584$ Proz. Chlor anzeigt. Noch bequemer löst man 7.919 g Chlorkalk in 250 ccm Wasser und benutzt für jede Probe 10 ccm der trüben Lösung, wo dann jedes Kubikzentimeter Sauerstoff gleich direkt 1 Proz. bleichendes Chlor anzeigt; hier kann man mit einem 50 ccm-Instrument auskommen.

Das Wasserstoffsuperoxyd muß für diesen Zweck in das innere Gefäß eingebracht und durch einige Tropfen Natronlauge eben alkalisch gemacht werden. Dies vermeidet die Entwicklung von Kohlendioxyd. Die Chlorkalklösung kommt in den äußeren Raum. Nach dem Vermischen soll man nur 1—2 Minuten schütteln und dann sofort ablesen, um katalytische Entwicklung von Sauerstoff zu vermeiden. Beim Zusatz der Natronlauge braucht man gar nicht sehr ängstlich zu sein, sondern kann bis zu deutlich alkalischer Reaktion und zum Eintreten eines flockigen Niederschlages gehen; nur einen sehr großen Überschuß von Natronlauge muß man vermeiden. Selbstverständlich geschieht dies mit jeder einzelnen Portion des Wasserstoffsuperoxydes unmittelbar vor dem Gebrauche. Das letztere darf nicht zu konzentriert sein: d. h. 1 ccm davon soll nicht mehr als 7 ccm Gesamtsauerstoff mit überschüssiger Chlorkalklösung im Nitrometer entwickeln. Wenn das Reagens zu stark ist, so braucht man nur in dem Zersetzungsfläschchen selbst Wasser zuzugeben, wobei es auf einen kleinen Überschuß des letzteren gar nicht ankommt. Ebenso ist es dann gleichgültig, ob man mit einem nur geringen, oder mit einem größeren Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd arbeitet. Vorausgesetzt, daß letzteres nicht einen zu großen Überschuß von Alkali enthält und nicht zu konzentriert ist, ergibt der Versuch ganz dasselbe Resultat, ob man z. B. 7 ccm oder 10 ccm des Reagens anwendet. Unnötig weit wird man in dieser Hinsicht schon aus Ersparnisrücksichten nicht gehen. Nötig ist es dagegen, nicht länger als durchaus erforderlich mit der Ablesung zu warten, weil das Wasserstoff-

superoxyd für sich allein in Gegenwart von Neutralsalzen allmählich etwas Sauerstoff entwickelt[1]).

Die Besorgnis, daß die festen Teilchen der trüben Chlorkalklösung einen katalytischen Einfluß ausüben und dadurch die Ergebnisse zu hoch erscheinen lassen könnten, hat sich glücklicherweise nicht bestätigt. Auch ist es nicht notwendig, daß man für den vorliegenden Zweck das Nitrometer mit Quecksilber füllt. Die Resultate bei Wasserfüllung sind identisch mit den über Quecksilber erhaltenen.

Die gasvolumetrische Chlorkalkbestimmung mittels Wasserstoffsuperoxyd gibt nach Lunges sehr zahlreichen Versuchen durchschnittlich 0,15, höchstens 0,20 Proz. mehr wirksames Chlor als die Methode Penot.

Die von Vanino (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 83; 1890) auf die gleiche Reaktion begründete Titriermethode für Chlorkalk: Zersetzung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Permanganattiter und Zurücktitrieren mit Permanganat, ist ungleich komplizierter als die Penot sche Methode und dieser gegenüber ganz zwecklos.

Zur schnellen und ungefähren Bestimmung des bleichenden Chlors in den Händen von Arbeitern, in Apotheken, Bleichereien usw. empfiehlt Vanino (Zeitschr. f. angew. Chem. **3**, 509; 1890) den von Böckmann (3. Aufl. I, 79) beschriebenen, auch für andere Gasentwicklungsmethoden (für schnelle, etwas rohe Arbeit) sehr bequemen Apparat Fig. 156.

In das Entwicklungsgefäß *A* bringt man die auf der Handwage abgewogene und mit Wasser fein verriebene Menge Chlorkalk, in das Rohr *c* gewöhnliche Wasserstoffsuperoxydlösung. Die Ausflußröhre *p*, welche am besten in eine Spitze verläuft, damit sich in derselben nicht so leicht Luftblasen bilden, wird vor Beginn des Versuches so tief herabgelassen, daß aus ihr einige Tropfen Wasser ausfließen. Sie muß vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt sein. Hiernach stellt man unter die Ausflußröhre den Meßzylinder und öffnet den Hahn. Es gelangt dann das Wasserstoffsuperoxyd auf den Chlorkalk, und der sich entwickelnde Sauerstoff drängt ein ihm gleiches Volumen Wasser aus dem Ausflußrohre in das Meßgefäß. Man wartet hierauf bei jedem Versuche eine bestimmte Zeit und liest dann die Wassermenge in dem Meßzylinder ab. Die Berechnung geschieht mit Hilfe der Tabelle (s. S. 598), die für feuchtes Gas gilt.

Empfehlenswert für diese Analyse ist die von Hjalmar Ljungh (S. 366) vorgeschlagene Anordnung.

---

[1]) Baumann (Zeitschr. f. angew. Chem. **4**, 450; 1891) weist darauf hin, daß bei Ausführung der gasvolumetrischen Methoden mittels Wasserstoffsuperoxyds leicht zu hohe Resultate erhalten werden, wenn die Wasserstoffsuperoxydlösung in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt und vor dem jeweiligen Gebrauch nicht umgeschüttelt wird. Denn es entweicht dann bei dem heftigen Schütteln während der Analyse oft eine nicht ganz unbeträchtliche Gasmenge (aus 10 ccm H_2O_2 oft 0,5—2 mg Sauerstoff), welche infolge der fortwährenden allmählichen Zersetzung des Superoxydes frei wurde, aber bei dem höheren Druck der geschlossenen Flasche in der Flüssigkeit gelöst blieb.

Hat man beispielsweise bei 10° und 720 mm reduziertem Barometerstand und bei Anwendung von 2,000 g Chlorkalk 140 ccm Wasser im Meßkolben (entsprechend einem gleichen Volumen entwickelten Sauerstoffes) abgemessen, so finden wir in der Tabelle die Zahl 2,905: wir haben also 2,905 × 0,140 = 0,4067 g Chlor für 2 g, also 20,34 Proz.

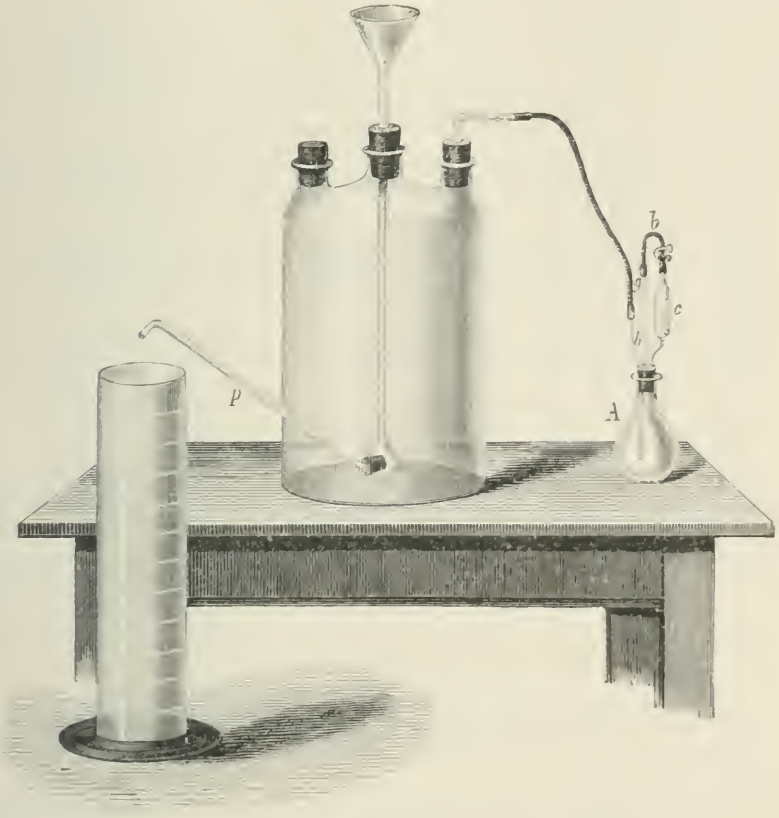


Fig. 156.

Roberto und Roncali (Chem. Zentralbl. **1904**, 1, 1294) lösen 10 g Chlorkalk auf 1000 ccm Wasser, nehmen hiervon 100 ccm (= 1 g), zersetzen diese mit einer Lösung von 2—3 g Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure und messen den nach: $N_2H_4 . H_2SO_4 + 2\,Cl_2 = N_2 + H_2SO_4 + 4\,HCl$ entwickelten Stickstoff.

Über seltener ausgeführte gasometrische Methoden mit Hilfe von Ammonsalzen vgl. man Schencke (Jahresber. **1856**, 733), Henry und Plisson (Dingl. Journ. **42**, 360; 1831) und R. Wagner (Wagners Jahresber. **1864**, 183).

Gewicht von 1 ccm Chlor in mg

für einen Barometerstand von 702—760 mm und für eine Temperatur von 10—25° $\left[\text{Werte von } \frac{(b - w)\,3.219}{760\,(1 + 0.00366\,t)}\right]$. Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10—12° abgelesen wurde, 1 mm, bei 13 bis 19° 2 mm, bei 20—25° 3 mm in Abzug (zur Reduktion der Barometer-Ablesung auf 0°).

	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
702	2.830	2.818	2.806	2.793	2.781	2.768	2.754	2.741	2.727	2.714	2.701	2.688	2.675	2.661	2.647	2.632
704	2.839	2.827	2.815	2.802	2.790	2.777	2.763	2.750	2.736	2.723	2.710	2.697	2.684	2.670	2.656	2.641
706	2.847	2.835	2.823	2.810	2.798	2.785	2.771	2.758	2.744	2.731	2.718	2.705	2.692	2.678	2.664	2.649
708	2.855	2.843	2.831	2.818	2.806	2.793	2.779	2.766	2.752	2.739	2.726	2.712	2.699	2.685	2.671	2.656
710	2.863	2.851	2.839	2.826	2.814	2.801	2.787	2.774	2.760	2.747	2.734	2.720	2.707	2.693	2.679	2.664
712	2.872	2.860	2.848	2.835	2.823	2.810	2.796	2.783	2.769	2.756	2.741	2.729	2.716	2.702	2.686	2.672
714	2.880	2.868	2.856	2.842	2.831	2.818	2.804	2.791	2.777	2.764	2.749	2.737	2.724	2.709	2.693	2.679
716	2.889	2.875	2.862	2.849	2.837	2.823	2.810	2.797	2.784	2.770	2.757	2.743	2.730	2.716	2.702	2.687
718	2.897	2.884	2.870	2.857	2.845	2.831	2.818	2.805	2.792	2.778	2.765	2.751	2.737	2.723	2.709	2.694
720	2.905	2.892	2.878	2.865	2.853	2.840	2.827	2.813	2.800	2.786	2.773	2.759	2.745	2.731	2.717	2.703
722	2.913	2.900	2.887	2.874	2.861	2.848	2.835	2.821	2.808	2.794	2.781	2.767	2.753	2.739	2.725	2.711
724	2.921	2.908	2.895	2.882	2.869	2.856	2.843	2.829	2.816	2.802	2.789	2.775	2.761	2.747	2.733	2.718
726	2.929	2.916	2.903	2.891	2.877	2.864	2.851	2.837	2.824	2.810	2.796	2.782	2.769	2.754	2.740	2.726
728	2.937	2.924	2.911	2.898	2.886	2.872	2.859	2.845	2.832	2.818	2.804	2.790	2.777	2.762	2.748	2.734
730	2.946	2.932	2.919	2.906	2.894	2.880	2.867	2.853	2.840	2.826	2.812	2.798	2.785	2.770	2.756	2.741
732	2.954	2.940	2.927	2.914	2.901	2.888	2.875	2.861	2.848	2.834	2.821	2.806	2.792	2.778	2.764	2.749
734	2.962	2.949	2.935	2.921	2.909	2.896	2.883	2.869	2.855	2.841	2.828	2.814	2.800	2.785	2.771	2.756
736	2.970	2.957	2.943	2.930	2.917	2.904	2.891	2.877	2.863	2.849	2.836	2.822	2.808	2.793	2.779	2.764
738	2.978	2.965	2.952	2.937	2.925	2.912	2.899	2.885	2.871	2.857	2.844	2.829	2.815	2.801	2.787	2.772
740	2.986	2.973	2.960	2.946	2.933	2.920	2.907	2.892	2.879	2.865	2.852	2.838	2.824	2.809	2.795	2.779
742	2.994	2.981	2.968	2.954	2.941	2.928	2.915	2.900	2.886	2.873	2.860	2.846	2.832	2.817	2.803	2.787
744	3.002	2.989	2.976	2.963	2.950	2.936	2.923	2.909	2.895	2.881	2.867	2.853	2.840	2.825	2.810	2.795
746	3.011	2.997	2.984	2.971	2.958	2.944	2.931	2.917	2.904	2.889	2.875	2.861	2.847	2.832	2.818	2.802
748	3.019	3.005	2.992	2.979	2.966	2.952	2.938	2.924	2.911	2.897	2.884	2.869	2.855	2.840	2.826	2.810
750	3.027	3.014	3.000	2.987	2.974	2.961	2.948	2.934	2.919	2.905	2.892	2.877	2.863	2.848	2.834	2.818
752	3.035	3.022	3.009	2.996	2.982	2.968	2.955	2.941	2.927	2.913	2.899	2.884	2.870	2.856	2.842	2.826
754	3.043	3.030	3.017	3.003	2.990	2.976	2.963	2.949	2.935	2.921	2.907	2.892	2.878	2.864	2.850	2.834
756	3.051	3.038	3.025	3.012	2.998	2.984	2.971	2.957	2.943	2.929	2.915	2.901	2.887	2.872	2.857	2.841
758	3.059	3.046	3.033	3.019	3.005	2.992	2.979	2.965	2.952	2.937	2.923	2.909	2.895	2.880	2.865	2.850
760	3.067	3.054	3.041	3.027	3.014	3.000	2.987	2.974	2.961	2.946	2.931	2.916	2.902	2.887	2 873	2.858

Öfters wird im Chlorkalk auch der Carbonatgehalt bestimmt, was man dadurch tun kann, daß man ihn mit Salzsäure zersetzt und das (chlorhaltige) Kohlendioxydgas in ammoniakalische Chlorcalciumlösung leitet (1 Tl. Ca Cl_2. 6 H_2O, 6 Tle. Wasser, 10 Tle. Ammoniakflüssigkeit spez. Gw. 0,96, einige Zeit ruhig stehen gelassen), ganz in der bei Austreibung des H_2S aus Sulfiden beschriebenen Weise (S. 518). Das Chlor wird durch das Ammoniak in bekannter Weise, am schnellsten durch Kochen der Flüssigkeit zerstört ($4\ NH_3 + 3\ Cl = 3\ NH_4Cl + N$), das Kohlendioxyd geht in Ca CO_3 über, das man abfiltriert und wie gewöhnlich am besten gasvolumetrisch bestimmt.

Eine weitere Bestimmungsmethode besteht darin, eine größere Menge Chlorkalk (2 g oder mehr je nach dem Carbonatgehalt) in einem Zersetzungskölbchen mit kohlensäurefreiem Ammoniak zu versetzen und nach der Methode von Lunge und Rittener (S. 180) das durch Kochen mit Salzsäure gebildete Kohlendioxyd gasanalytisch zu messen. In ähnlicher Weise verläuft die Bestimmung des Carbonatgehaltes durch Zersetzen des Chlorkalks mit Merckschem Wasserstoffsuperoxyd, dessen zugesetzten Überschuß man vor dem Kochen mit Säure zweckmäßig durch Erwärmen mit etwas Platinmohr zum größten Teile zerlegt. 1 ccm Kohlendioxyd (bei 0° und 760 mm) entspricht 0,001977 g CO_2 resp. 0,004497 g Ca CO_3.

Lunge und Rittener (Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1853; 1906) zersetzen den Chlorkalk mit Salzsäure und analysieren das nach S. 182 in die Bunte-Bürette übergetriebene Chlor-Kohlendioxydgemisch nach der Arsenitmethode (S. 584). Diese Methode erlaubt nur kleine Einwagen zu machen, ist deshalb bei geringem Carbonatgehalt des Chlorkalks nicht genau.

II. Bleichflüssigkeiten und elektrolytische Laugen.

Die „Bleichflüssigkeiten" bestehen im wesentlichen aus Gemengen von Hypochloriten und Chloriden, in vielen Fällen mit freier unterchloriger Säure. Die Basis derselben kann Kalk, Kali, Natron (bei Eau de Javel), auch Magnesia, Zink u. dergl. sein. Gleichviel, ob sie durch Doppelzersetzung von Chlorkalk mit anderen Salzen oder durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch, Soda u. dergl. oder durch Elektrolyse von Chloriden dargestellt worden sind, werden wir als ihre Bestandteile finden: Hypochlorit, Chlorid, freie unterchlorige Säure, Chlorat, mit den Basen: Alkalien, Kalk usw., und zwar können kohlensaure neben Ätzalkalien vorhanden sein.

Auch diejenigen elektrolytischen Laugen, welche behufs Darstellung von Ätzalkalien oder von Chloraten dargestellt worden sind, enthalten die eben genannten Bestandteile, wenn auch in ganz anderen Verhältnissen als die Bleichlaugen. Die analytischen Methoden sind deshalb in allen Fällen dieselben.

James und Richey (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 469; 1902) geben eine brauchbare Zusammenstellung der in elektrolytischen

Werken vorkommenden analytischen Methoden, die nichts Neues enthält.

Bei Bleichlaugen handelt es sich in den meisten Fällen um die Bestimmung des bleichenden Chlors, welche genau wie bei Chlorkalk ausgeführt wird; vgl. S. 591. Es kann von unterchlorigsauren Salzen oder aber von freier unterchloriger Säure herrrühren, so daß in manchen Fällen die Bestimmung beider nebeneinander von Wichtigkeit ist.

Man wird zum Ziele kommen, wenn man die filtrierte, demnach von ungelösten Basen freie Flüssigkeit untersucht: erstens auf ihren Gehalt an Basen, zweitens an Chloridchlor (s. u.), an Kohlensäure, Schwefelsäure und eventuell anderen (hier selten vorkommenden) Säuren; andererseits an „bleichendem Chlor", d. h. dem als Hypochlorit vorhandenen. Wenn dann nach Berechnung der gefundenen Säuren, um eine Natronflüssigkeit zum Beispiel zu nehmen, das Na_2O auf Grund der gefundenen Daten als Na Cl, Na_2SO_4, Na_2CO_3 und Na O Cl verrechnet ist und noch H O Cl übrig bleibt, so ist letzteres als frei anzunehmen.

Eine andere, viel einfachere Methode ließe sich darauf begründen, daß bei der Einwirkung von Jodkalium auf Hypochlorit 2 Mol. Alkali, bei der von KJ auf unterchlorige Säure nur 1 Mol. frei wird:

$$1.\ Na\,O\,Cl + 2\,K\,J + H_2O = Na\,Cl + 2\,KOH + J_2,$$
$$2.\ \quad H\,O\,Cl + 2\,K\,J = K\,Cl + KOH + J_2,$$

daß man also nach Entfernung des frei gewordenen Jods durch Thiosulfat den Fall 1. von 2. durch alkalimetrisches Titrieren unterscheiden könnte. Aber man muß dann die Gegenwart von etwa vorhandenem (nach S. 599 oder 604 zu bestimmenden), kohlensaurem Salze beim alkalimetrischen Titrieren in Rechnung ziehen.

Eine Abscheidung der freien unterchlorigen Säure durch Destillation, mit oder ohne Zusatz anderer Säuren, gibt viel zu unsichere Resultate.

Eine einfache Methode zur Unterscheidung von unterchloriger Säure und freiem Chlor ist von Lunge (Chem. Ind. **4**. 293; 1881) auf folgendes Prinzip basiert worden. H O Cl macht aus neutraler Jodkaliumlösung Ätzkali frei, was bei freiem Chlor nicht geschieht:

$$1.\ H\,O\,Cl + 2\,K\,J = K\,Cl + K\,O\,H + J_2,$$
$$2.\ \quad Cl_2 + 2\,K\,J = 2\,K\,Cl + J_2.$$

Im ersteren Falle wirkt das ausgeschiedene Jod auf das Ätzkali unter Bildung verschiedener Produkte, vor allem Kaliumjodat. Aber man kann dies verhindern, wenn man von vornherein so viel Salzsäure zusetzt, daß das nach Gleichung 1 entstehende KOH sofort in K Cl übergeführt wird. Wenn man die zugesetzte Menge der Säure kennt, so kann man dann eine alkalimetrische Operation vornehmen. Wir haben dann nämlich:

1a) $HOCl + 2KJ + HCl = 2KCl + J_2 + H_2O$,
2a) $Cl_2 + 2KJ + HCl = 2KCl + J_2 + HCl$.

Das heißt: Bei unterchloriger Säure wird auf jedes Molekel derselben ein Mol. HCl neutralisiert; bei der ihr chlorometrisch äquivalenten Menge von Chlor dagegen bleibt die zugesetzte Menge HCl unverändert. Im Falle 1a wird man also, wenn man zuerst mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat, darauf mit Methylorange und $^1/_{10}$ N.-Natronlauge titriert, von dem Thiosulfat doppelt so viel brauchen, als dem Unterschiede zwischen dem Titer der ursprünglich zugesetzten Salzsäure und dem zuletzt gefundenen alkalimetrischen Titer entspricht; im Falle 2a aber wird gar kein solcher Unterschied auftreten. In den dazwischenliegen den Fällen ist dann das Verhältnis zwischen HOCl und Cl_2 leicht zu berechnen, da für jedes ccm der verschwundenen $^1/_{10}$ N.-Salzsäure immer 2 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat auf Hypochlorit kommt.

Bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Alkali ist obige Methode nur schwierig anwendbar, aber in solchen Fällen ist ja freies Chlor nicht vorhanden.

Bhaduri (Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 407; 1897) benutzt zur Bestimmung von Chlor neben freier unterchloriger Säure die verschiedene Einwirkung dieser Körper auf Quecksilber. Dieses bildet mit Chlor unlösliches Mercurochlorid, mit unterchloriger Säure unlösliches Mercurooxychlorid, mit Hypochloriten Mercurioxyd. Filtriert man den entstandenen Niederschlag samt dem überschüssigen Quecksilber ab, wäscht gut aus und behandelt mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, so werden Mercurioxyd und Mercurioxychlorid gelöst, während das von der Einwirkung des freien Chlors herrührende Mercurochlorid neben metallischem Quecksilber ungelöst bleibt. Das ausgewaschene Mercurochlorid wird mit Alkali wiederholt nahezu bis zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten filtriert und gewaschen und in dem mit Salpetersäure schwach angesäuerten Filtrate das Halogenion mit Silbernitrat gefällt. Das gefundene Chlor entspricht dem ursprünglich als freies Chlor vorhanden gewesenen.

Chlorsaures Salz kann man bestimmen, indem man erstens das bleichende Chlor nach einer der S. 591 ff. beschriebenen Methoden, zweitens dieses zusammen mit dem Chloratchlor durch Kochen mit Eisenvitriol und Zurücktitrieren mit Permanganat nach S. 588 bestimmt und das erstere Resultat von dem zweiten abzieht. Man kann auch das Chlor des Hypochlorits und Chlorats zusammen durch Kochen mit starker Salzsäure und Auffangen in Jodkaliumlösung jodometrisch bestimmen; vgl. S. 593.

Nach Winteler (Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 33; 1903) ist die zuletzt erwähnte Methode recht ungenau, während die Eisenvitriolmethode bis auf 0,1 oder 0,2 Proz. richtige Resultate gibt, wenn man die Hypochlorit und Chlorat enthaltende Lösung zu der abgemessenen, überschüssigen Ferrosulfatlösung setzt und vor dem Erhitzen einige Minuten bei Luftabschluß stehen läßt.

Besser, wenn auch umständlicher, ist die von R. Fresenius ausgearbeitete direkte Methode (Zeitschr. f. angew. Chem. **8**, 501; 1895). Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einem Überschuß einer Lösung von neutralem Bleiacetat, wodurch ein Niederschlag entsteht, der allmählich unter Entwicklung von Chlor braun wird und dann eine dem Hypochlorit entsprechende Menge von Bleisuperoxyd enthält.:

$$Ca\,(O\,Cl)_2 + Pb\,Cl_2 = Pb\,O_2 + CaCl_2 + Cl_2.$$

Man läßt 8—10 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, worauf der Chlorgeruch vollständig verschwunden ist; das Chlor bildet dabei mit dem Bleiacetat zum Teil Bleichlorid und Bleisuperoxyd neben freier Essigsäure. Der aus diesen beiden Körpern bestehende Niederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen, das Filtrat und Waschwasser durch Abdampfen konzentriert, durch einen kleinen Überschuß von Natriumcarbonat das Blei (und der Kalk) ausgefällt, das Filtrat, welches das Chlorat als Natriumsalz enthält, eingedampft und darin die Chlorsäure nach bekannten Methoden (S. 588) bestimmt.

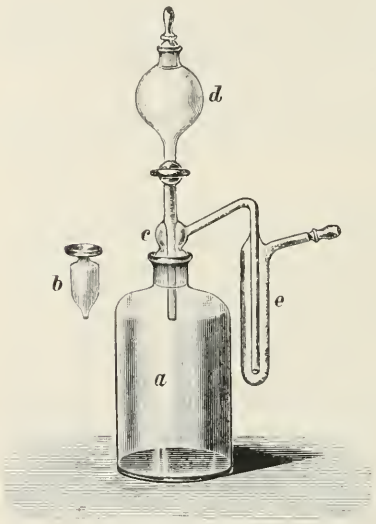


Fig. 157.

In Laugen, welche neben Chlorat noch viel Hypochlorit enthalten, wie es bei elektrolytischen und anderen Bleichlaugen der Fall ist, ziehen Ditz und Knöpfl-macher (Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 1195 und 1217; 1899) vor, das Chlorat durch Zersetzung mittels konzentrierter Salzsäure und Bromkalium bei gewöhnlicher Temperatur jodometrisch zu bestimmen. Dem Verfahren ist von Ditz (Chem.-Ztg. **25**, 727; 1901) folgende Gestalt gegeben worden, die sich auch für Untersuchung von Chloratlaugen eignet. Man verwendet dazu den in Fig. 157 gezeigten Apparat[1]). Die Flasche *a* hält ca. $1^1/_2$ l und kann sowohl mit dem Glasstöpsel *b* wie mit dem Aufsatze *c* verschlossen werden, der oben mit einem Tropftrichter *d*, seitlich mit einem Absorptionsgefäß *e* verbunden ist.

Die zu einer Bestimmung verwendete Laugenmenge soll bei der Untersuchung von Chloratlaugen ungefähr 0,1 g Chlorat, berechnet als $KClO_3$, enthalten. Soll die Menge des Chlorates in Gemischen von Chlorat und Hypochlorit ermittelt werden, so wird man die zu einer Bestimmung verwendete Laugenmenge so wählen, daß der Gesamt-

[1]) Zu beziehen von Max Kaehler und Martini in Berlin.

verbrauch an $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$ 40—50 ccm beträgt. Beträgt das Volumen der angewendeten Laugenmenge 25 ccm oder weniger, so werden 50 ccm konzentrierte Salzsäure verwendet. Bei stärker verdünnten Laugen muß von der Salzsäure entsprechend mehr genommen werden, also beispielsweise bei Anwendung von 50 ccm der Chlorat enthaltenden Lauge ca. 100 ccm konzentrierte Salzsäure. (Die zur Verdünnung notwendige Wassermenge ist dann entsprechend auch größer zu nehmen.) Die abgemessene, Chlorat enthaltende Lauge wird mit 10 ccm einer 10 proz. Bromkaliumlösung in die Flasche des Apparates gebracht und, nachdem das Absorptionsgefäß bis zu $^2/_3$ der Höhe mit 5 proz. Jodkaliumlösung beschickt worden war, die notwendige Salzsäuremenge (50 ccm) zufließen gelassen. Das Absorptionsgefäß wird nun mit dem Glasstöpsel verschlossen, und nach 5 Minuten langem Stehenlassen werden durch den Tropftrichter 500—600 ccm destilliertes Wasser und hierauf ca. 20 ccm der 5 proz. Jodkaliumlösung mit mäßiger Geschwindigkeit zulaufen gelassen. Es wird kräftig umgeschüttelt, der Inhalt des Absorptionsgefäßes in die Flasche gedrückt, ersteres nachgewaschen, der Aufsatz nach sorgfältigem Abspülen durch den Glasstöpsel ersetzt und das ausgeschiedene Jod mittels $^1/_{10}$ N.-$Na_2S_2O_3$ bestimmt. Werden a ccm der $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbraucht, so findet man die Menge des vorhandenen Chlorates nach der Gleichung

$$g\ KClO_3 = 0{,}00204\ a,$$

die diesem entsprechende Menge an Kaliumchlorid nach der Gleichung

$$g\ KCl = 0{,}00124\ a,$$

Bei der Untersuchung von Chlorat-Hypochloritgemischen muß die Menge des vorher bestimmten Hypochlorites in Abrechnung gebracht werden.

Zur Bestimmung von Chlorat in Hypochloriten reduziert Knecht (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 434; 1908) in einer Probe Hypochlorit und Chlorat zu Chlorid durch Behandeln mit Titanchlorür, in einer zweiten Probe ermittelt er den Hypochloritgehalt durch Titrieren des aus Jodkalium in essigsaurer Lösung freigemachten Jods (s. bei „Kaliumchlorat").

Das Chlorid-Chlor wird am bequemsten (nach Lunges von anderen öfters wiederholtem Vorschlage) wie folgt bestimmt. Man bestimmt zunächst das bleichende Chlor nach Penot (S. 594), wodurch es ja vollständig in Chlorid übergeht, während aus dem Arsenit Natriumarseniat wird. Das letztere ist nun ein ausgezeichneter Indikator für die Silbertitrierung, besser als das Kaliumchromat. Man braucht also nur den Überschuß des Alkalis beinahe durch Salpetersäure wegzunehmen (ein kleiner Überschuß von Carbonat schadet nichts, wohl aber freie Säure), worauf man mit Silbernitrat unter gutem Umschütteln, genau wie S. 149 beschrieben, titriert, bis der Niederschlag durch Bildung von ein wenig Silberarseniat rötlich geworden ist. Dies ist viel empfindlicher als das von Mohr als Indikator angewendete Chromat,

so daß man keinen Abzug für zu viel gebrauchtes $AgNO_3$ zu machen braucht. Selbstverständlich kann man das Chlorid auch gewichtsanalytisch bestimmen. Wenn man nun von dem gefundenen Chlor das dem Hypochlorit entsprechende abzieht, so findet man das ursprünglich vorhandene Chloridchlor.

Über Bestimmung der Kohlensäure vergleiche man das bei der Analyse der Deacon-Gase S. 581 ff. und des Chlorkalks S. 599 Gesagte. Natürlich kann Kohlensäure in bestimmbarer Menge in Bleichlösungen nicht bei Gegenwart von Kalk und Magnesia, sondern nur in Kali- oder Natron-Bleichflüssigkeiten oder in elektrolytischen Kali- oder Natronlaugen vorkommen. Man kann sie dann ohne Austreibung dadurch bestimmen, daß man das Hypochlorit durch Kochen mit kohlensäurefreiem Ammoniak vollständig zerstört, d. h. in Chlorid umwandelt, bei Kohlendioxydabschluß erkalten läßt, in einem Teil der Flüssigkeit mit Methylorange die gesamte Alkalinität bestimmt und in einem anderen Teile nach Zusatz von Chlorbaryum das freie Alkalihydrat nach S. 92 und 510 bestimmt, so daß die Differenz auf Carbonat verrechnet werden kann. Natürlich kann man aber auch statt dieser Restmethode aus der von Hypochlorit befreiten Flüssigkeit die Kohlensäure mittels starker Säuren austreiben und gewichtsanalytisch oder gasvolumetrisch direkt bestimmen (S. 180). Vgl. auch unten Blattners Methode.

Was die Basen betrifft, so bestimmt man, falls, wie gewöhnlich, nur eine derselben vorhanden ist, die Gesamtmenge der Basis durch Abdampfen mit Schwefelsäure als Sulfat. Kalk und Magnesia kann man natürlich auch nach Zerstörung des Hypochlorits durch Kochen mit starken Säuren als Oxalat bezw. Pyrophosphat bestimmen.

Blattner (nach Lunges Sodaind. III, 385) beschreibt folgende elegante Methode zur Bestimmung von freiem und kohlensaurem Alkali im Eau de Javel. Sie beruht darauf, daß Phenolphtalein in einer Hypochloritlösung seine rote Farbe bewahrt, so lange noch Ätznatron vorhanden ist, aber nach Verschwinden des letzteren durch freies Chlor zerstört wird, worauf auch erneuter Zusatz von Alkali die Farbe nicht mehr herstellen kann. Man versetzt 10 ccm der Bleichlauge mit 150 ccm gekochtem und wieder abgekühltem destillierten Wasser und einigen Tropfen einer 1 proz. alkoholischen Phenolphtaleinlösung und läßt unter Schütteln Normalsäure einlaufen. Wenn nach Zusatz eines neuen Tropfens Phenolphtalein die Färbung durch 5 Sekunden langes Schütteln verschwindet, so ist alles freie NaOH gesättigt, also für jedes ccm der Normalsäure 0,031 g Na_2O = 0,04001 g NaOH vorhanden. Zur Bestimmung des Gesamtalkalis, d. h. NaOH und Na_2CO_3, kocht man eine andere Probe mit Ammoniak, bis alles Hypochlorit zerstört und alles unverbrauchte Ammoniak wieder ausgetrieben ist, und titriert dann alkalimetrisch. (Diese Methoden eignen sich namentlich auch zur Untersuchung von elektrolytisch gewonnener Kali- oder Natronlauge, welche noch Hypochlorit enthält.)

Eine sehr einfache Methode zur Bestimmung des freien Alkalis ist folgende. Man setzt zu der Lösung etwas chemisch-reines, neutrales Wasserstoffsuperoxyd (von E. Merck zu beziehen), worauf das NaOCl mit H_2O_2 ergibt: $NaCl + H_2O + O_2$. Hierauf wird dann NaOH und Na_2CO_3 wie gewöhnlich titriert (S. 92 und 510).

Die Zersetzung des Hypochlorites läßt sich nach Blattner (Chem.-Ztg. **16**, 885; 1892) auch durch die Sesquioxyde des Kobalts und Nickels bewirken, die man durch Fällung eines Kobalt- oder Nickelsalzes in der Hitze mit Natriumhypochlorit erhält. Die schwarzen Niederschläge werden so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion gibt, und dann unter Wasser aufbewahrt.

H. v. Huber (Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 396; 1901) bespricht die Untersuchung von elektrolytischen Laugen, in denen Chromat enthalten ist. Er zeigt, daß man das freie Alkali hierbei nicht durch Phenolphtalein titrieren kann, wohl aber mit Methylorange, das ganz scharf den Umschlag von K_2CrO_4 zu $K_2Cr_2O_7$ anzeigt. Wenn man also den Chromgehalt schon kennt, so muß man von der verbrauchten Säuremenge einfach den zur Umwandlung von Monochromat in Dichromat verbrauchten Betrag abziehen. Bei unbekannter Chrommenge fällt man mit Chlorbaryum und titriert bei geringem Chromgehalt ohne weiteres, bei größerem nach Abfiltrieren des Baryumchromats. Vorher muß man aber das vorhandene Hypochlorit und freie unterchlorige Säure ohne Änderung des Alkaligehaltes beseitigen, was durch Zusatz von neutralem Natriumsulfit oder Natriumthiosulfat geschehen kann. (Bei Natriumsulfit müßte man jeden Überschuß vermeiden, weil durch Methylorange erst bei Bildung von $NaHSO_3$ Neutralität angezeigt wird, also dementsprechend Säure verbraucht werden würde; vgl. S. 84.)

III. Kaliumchlorat.

Das chlorsaure Kali des Handels ist meist beinahe chemisch rein und enthält nur eine ganz geringe Spur von Chloriden, die nicht über 0,05 Proz. betragen soll. Zur Nachweisung einer so geringen Menge muß man ziemlich viel, etwa 50 g der Substanz, in absolut chlorfreiem destillierten Wasser auflösen, wobei weder unlöslicher Rückstand, noch Färbung durch organische Substanz entstehen soll, und das Chlorid durch Silbernitrat ausfällen. Schwefelammonium soll absolut keine Färbung (von Eisen, Mangan oder Blei herrührend) geben.

Garnier (Fischers Jahresber. **1885**, 260) hat in chlorsaurem Kali Arsen gefunden.

Salpeter kann in chlorsaurem Kali nur als Verfälschung vorkommen. Die deutsche Pharmakopoe will dies durch alkalische Reaktion der geschmolzenen Masse nachweisen, was nach allen Autoren durchaus trügerisch ist, da auch reines Kaliumchlorat nach dem

Schmelzen alkalisch reagiert. Besser sind folgende Reaktionen (nach Krauch, Prüf. d. Reag. S. 143).

Man erwärmt 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge; entsteht hierbei infolge eines Gehaltes von Ammoniumverbindungen Ammoniak, so kocht man, bis alles Ammoniak vertrieben ist. Sodann bringt man in die erkaltete Flüssigkeit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver und erwärmt von neuem. Jetzt auftretendes Ammoniak rührt von einem Gehalte an Nitrat her. Nach Scholvien (Apoth.-Ztg. **1887**, 408) wird das chlorsaure Kali erhitzt, bis das zurückbleibende Chlorkalium nochmals geschmolzen ist. Die Lösung der Schmelze in Wasser darf nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Jodzinkstärkelösung nicht bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt werden. Eine lichte Blaufärbung ist zulässig, denn schon 0,01 Proz. Salpeter verusacht eine so intensive Färbung, daß die Flüssigkeit völlig undurchsichtig wird.

Die qualitative Prüfung des Kaliumchlorats erfolgt nach Merck noch auf folgende Verunreinigungen:

1. Erdalkalien und Chloride. 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) sollen weder durch Ammonoxalat- noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

2. Schwermetalle: Die Lösung von 3 g Kaliumchlorat in 30 ccm warmen Wassers soll klar sein und darf durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

3. Sulfat: 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) sollen auf Zusatz von Baryumchloridlösung und nach 12 stündigem Stehen keine Abscheidung von Baryumsulfat zeigen.

4. Arsen: 20 g Kaliumchlorat werden in einer geräumigen Porzellanschale mit 100 ccm Salzsäure (sp. Gew. 1,124) übergossen. Nach beendeter Chlorentwicklung wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Trockenrückstand im Marshschen Apparate auf Arsen geprüft.

Zum qualitativen Nachweis von Chloriten und Hypochloriten in Chloraten versetzen Carlson und Gelhaar (Chem.-Ztg. **32**, 604; 1908) die Lösung von 5 g Chlorat in 100 ccm kaltem Wasser mit einem Tropfen Jodkaliumstärke. Tritt Blaufärbung nicht sofort ein, so ist Hypochlorit nicht zugegen; tritt eine solche auch nach Zusatz von 2 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure nicht sogleich ein, so ist außerdem auch Chlorit nicht vorhanden.

Über das sogenannte „aktive" Chlorat, welches bei Verwendung zu Zündsätzen zu Explosionen und Entzündungen Anlaß gibt, haben sich Gartenmeister (Chem.-Ztg. **31**, 174; 1907 und **32**, 677; 1908), Carlson und Gelhaar (ebenda S. 604 und 633), Ponndorf (ebenda S. 1151) und Klopstock (ebenda **33**, 21; 1909) geäußert. Gartenmeister (l. c.) führt die geänderten Eigenschaften des „aktiven" Chlorats auf Gehalt an „aktiven" Chlorverbindungen zurück, Klopstock hat in manchen Chloraten einen Gehalt von Kaliumbromat nachweisen können, das er als die „aktive" Substanz von Gartenmeister ansieht, während Carlson und Gel-

haar sowie Ponndorf die Ursache der Explosionsfähigkeit außerhalb des Chlorats in den Zusätzen der betreffenden Mischung suchen.

Über quantitative Bestimmung von Hypochloriten und Chloriten in Handelschlorat vgl. man Carlson und Gelhaar (l. c.).

Die quantitative Bestimmung von Chloraten kann nach folgenden Methoden geschehen:

1. Gewichtsanalytische Bestimmung durch Reduktion des Chlorats zu Chlorid und Bestimmung dieses durch Silbernitrat. Die Reduktion kann bewirkt werden: durch Kochen mit Ferrohydroxyd (Becker, Dingl. Journ. **243**, 499; 1881; Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 94; 1883), durch Behandeln mit dem Kupfer-Zinkpaar (Thorpe, Journ. Chem. Soc. (2) **11**, 548; 1873; Becker, l. c., Bothamley und Thompsen, Journ. Chem. Soc. **53**, 159; 1888), durch einstündiges Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure (Fleißner, Monatsh. f. Chem. **1**, 313; 1880), durch Kochen mit Eisenpulver und 10 proz. Schwefelsäure (Hendrixson, Am. Chem. Journ. **32**, 242; 1904), durch Reduktion mit Hydroxylaminsulfat resp. Acetat oder Hydrazinsulfat resp. Acetat (Jannasch und Jahn, Ber. **38**, 1576; 1905). 1 Teil AgCl entspricht 0,8550 Teilen Kaliumchlorat resp. 0,7427 Teilen Natriumchlorat.

2. Maßanalytische Bestimmung: a) durch Ferrosulfat und Kaliumpermanganat (Lunge, s. S. 588).

b) Chlorometrisch (Destillationsmethode); s. hierzu Mc. Gowan (Journ. Chem. Soc. **61**, 87; 1892); Topf (Zeitschr. f. anal. Chem. **26**, 295; 1887); de Koninck und Nihoul (Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 477; 1899); Wohlwill (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 63; 1898), Finkener (Dingl. Journ. **276**, 479; 1890); Dobrosserdow (Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **2**, 150; 1907).

c) Jodometrisch; s. hierzu Ditz (Chem. Ztg. **25**, 727; 1901, S. 602); Kolb und Davidson (Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1883; 1904); Luther und Rutter (Zeitschr. f. anal. Chem. **46**, 521; 1907) durch Behandeln des Chlorats mit überschüssigem Kaliumjodid und Schwefelsäure unter Zusatz einer kleinen Menge Vanadinsalz.

d) Mittels Titanchlorür, Knecht (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 434; 1908).

Die Reduktion mit Titanchlorür wird in folgender Weise vorgenommen: Man bringt 5 ccm konz. Salzsäure in ein konisches Gefäß, durch welches ein andauernder Strom von Kohlendioxyd geht. Hierzu fügt man 50 ccm einer eingestellten Titanchlorürlösung (s. hierzu Ber. **40**, 3819; 1907) und 10 ccm der Chloratlösung (1 g in 500 ccm). Nach wenigstens 3 Minuten setzt man Rhodankalium hinzu und titriert mit Eisenalaunlösung aus.

IV. Perchlorate.

Die Perchlorate werden zum Unterschied von den Chloraten durch konz. Schwefelsäure nicht angegriffen, werden auch nicht durch schweflige Säure, saure Ferrosalzlösung, Zinkstaub oder Devardasche Legierung (S. 382) reduziert. Beim Schmelzen gehen sie unter Sauerstoffabgabe in Chloride über. Die quantitative Bestimmung der Perchlorate erfolgt am besten gewichtsanalytisch.

a) Durch zweimaliges Abrauchen eines innigen Gemisches von 0,5 g Kaliumperchlorat mit $1^1/_2$—2 g Salmiak in einem mit einem Uhrglas bedeckten Platintiegel (welcher stark angegriffen wird), wobei das entstehende Chlorid nicht zum Schmelzen kommen darf (Blangey, s. Treadwell, Quant. Anal. 4. Aufl. S. 350).

b) Durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Einschlußrohr (Winteler, Chem.-Ztg. **21**, 75; 1897).

c) Durch Erhitzen mit viel Kaliumnitrit in einem größeren Platin- oder Nickeltiegel, wobei das Perchlorat die Tiegelwandungen nicht berühren darf, nach $KClO_4 + 4\,KNO_2 = KCl + 4\,KNO_3$ (Dittrich und Bollenbach, Ber. **38**, 751; 1905). Auf 0,4—0,5 g Perchlorat verwendet man ca. 6 g Nitrit, schmilzt das Gemisch nach anfänglich gelindem Erhitzen nieder, erhält die Masse bei möglichst tiefer Temperatur ca. $^1/_2$Stunde im Fluß, laugt nach dem Erkalten die Schmelze aus und fällt im Filtrate das Chlorion mit Silbernitrat: 1 Teil Chlorsilber entspricht 0,9667 Teilen Kaliumperchlorat, resp. 0,8543 Teilen Natriumperchlorat.

d) Maßanalytische Methoden. Rothmund (Zeitschr. f. anorg. Chem. **62**, 108; 1909, s. a. Stähler, Chem. Ztg. **33**, 759; 1909) empfiehlt zur maßanalytischen Bestimmung der Perchlorate die Reduktion mit Titanosulfat (Sulfat des dreiwertigen Titans) in schwefelsaurer Lösung durch einstündiges Kochen in Kohlendioxydstrom, Entfernen des überschüssigen Titanosalzes mit Permanganat und Titration des Chlorjons nach Volhard (S. 150).

Über eine weitere maßanalytische Methode vgl. man Kreider (Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 277; 1895).

Zur Bestimmung von Perchloraten neben Chloraten und Chloriden bestimmt man nach S. 588 das Chlorat in einer Probe mit Ferrosulfat, in einer zweiten Probe bestimmt man nach Blangey Perchlorat, Chlorat und Chlorid zusammen durch Abrauchen mit Salmiak und Ermittelung des Gesamtchlors, in einer dritten Probe wird das Chloridchlor durch direkte Fällung mit Silbernitrat ermittelt. Andere Methoden beschreiben Blattner und Brasseur (Chem.-Ztg. **24**, 793; 1900), Märcker (Zentralbl. **1898**, II, 935); s. hierzu auch S. 395 f. betreffend Bestimmung von Perchlorat in Chilisalpeter.

Kalisalze.

Von

Handelschemiker Dr. L. Tietjens, Leopoldshall.

Allgemeines über die Bestimmung des Kalis.

Unter den Methoden, welche zur Bestimmung des Kalis Anwendung finden, sind die sogen. abgekürzte Fresenius'sche — Abscheidung des Kalis als Kaliumplatinchlorid — und die Überchlorsäuremethode, welche auf der Abscheidung des Kalis als Kaliumperchlorat beruht, die wichtigsten. Die letztere, besonders von Wense (Zeitschr. f. angew. Chem. **5**, 691; 1891) und Caspari (Zeitschr. f. angew. Chem. **7**, 68; 1893) (s. a. Kreider, Zeitschr. f. anorg. Chem. **9**, 343; 1895) gründlich durchgearbeitete Analysenmethode kann der alten Platinmethode gleichwertig an die Seite gestellt werden, was auch dadurch zum Ausdruck gekommen ist, daß sie von dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin 1903 als internationale Bestimmungsmethode neben der Fresenius'schen angenommen worden ist.

A. Bei der Abscheidung des Kalis als Kaliumplatinchlorid nach der abgekürzten Fresenius'schen Methode, welche von Precht (Zeitschr. f. anal. Chem. **18**, 509; 1879) einer gründlichen Durcharbeitung unterzogen wurde, ist der größte Wert auf eine reine Platinchloridlösung zu legen. Sie soll namentlich frei sein von Platinchlorür und Stickoxydverbindungen und möglichst wenig freie Salzsäure enthalten. Auch ist darauf zu achten, daß die Platinchloridlösung nicht infolge unreiner Reagenzien, durch Schwefelsäure und — bei mangelhaftem Auswaschen des wiedergewonnenen Platins aus den Platinresten — durch Kaliumplatinchlorid verunreinigt ist. (Die Darstellung der Platinchloridlösung ist weiter unten beschrieben.)

Zum Auswaschen des Kaliumplatinchloridniederschlages ist möglichst hochprozentiger Alkohol zu verwenden, da erstens Kaliumplatinchlorid in absolutem Alkohol etwa wie 1 : 40 000, in 80 proz. Alkohol dagegen etwa wie 1 : 25 000 löslich ist, und zweitens die in Frage kommenden Platinkomplexsalze des Natriums, Calciums und Magnesiums in absolutem Alkohol mindestens ebenso leicht — das Natriumsalz sogar bedeutend leichter — als in schwächerem Alkohol löslich sind. Die von einigen Chemikern aufgestellte Behauptung, daß mit 80 proz. Alkohol richtigere Zahlen als mit höherprozentigem gefunden werden, hat sich nach allen in dieser Richtung gemachten Versuchen als nicht richtig erwiesen. Bei Anwendung von 50 ccm Alkohol = 40 g

zum Auswaschen des Kaliumplatinchlorids lösen sich bei Gebrauch von absolutem 1 mg, bei Gebrauch von 80 proz. 1,6 mg K_2PtCl_6, ein Unterschied, der bei technischen Analysen nicht ins Gewicht fällt. Trotzdem dürfte dem höchstprozentigen Alkohol aus dem obigen und den sonst in der chemischen Analyse bei Auswahl eines Waschmittels allgemein üblichen Gründen der Vorzug zu geben sein. Der von dem „Verbande landw. Versuchsstationen im Deutschen Reiche" gemachte und vereinbarte Vorschlag, den Kaliumplatinchloridniederschlag durch Auflösen in heißem Wasser und Filtrieren von seinen Verunreinigungen zu befreien, dürfte nur teilweise den gewünschten Erfolg haben, denn der Niederschlag kann außer Platinchlorür und in Wasser unlöslichen Sulfaten noch Chlorbaryum, von einem Überschuß beim Ausfällen der Schwefelsäure herrührend, und das Kaliumplatinchlorid, welches aus unreiner Platinchloridlösung stammt, enthalten. Diese Verunreinigungen werden selbstverständlich durch das Auflösen in heißem Wasser nicht entfernt. Einfacher ist es doch — zumal die zuzusetzende Platinchloridlösung immer gemessen wird — eine bestimmte Menge der Platinchloridlösung, etwa 5—6 ccm, mit chemisch reinem Chlorkalium, dem etwa 20 Proz. NaCl zuzusetzen sind, auf den Grad ihrer Verunreinigung zu prüfen.

Das Sammeln des Kaliumplatinchloridniederschlages geschieht entweder auf Papierfiltern oder in Gooch schen Tiegeln. In der Kaliindustrie verwendet man fast ausschließlich die ersteren und bevorzugt unter diesen die schwedischen Filter (J. H. Munktell, Nr. 1, F. 9 cm)[1]), welche bei genügender Undurchlässigkeit (für Niederschläge) ein rasches Filtrieren ermöglichen. Zur Beschleunigung des Filtrierens wendet man allgemein eine Saugvorrichtung an. An Stelle einer Spritzflasche benutzt man zum Auswaschen, namentlich wenn täglich eine große Anzahl von Kalibestimmungen anzufertigen ist, mit Vorteil eine etwa 10 l haltende Standflasche, am Boden mit Tubus versehen, aus welcher aus einer Höhe von etwa 60 cm oberhalb des Arbeitstisches mittels durchbohrten Korks, Glasrohrs, Gummischlauchs mit Quetschhahn und Glasspitze Alkohol zum Spritzen auf die Kaliumplatinchloridniederschläge zugeführt wird.

Zur Darstellung von Platinchlorid dienen in den meisten Fällen die bei den Kalianalysen erhaltenen alkoholischen Waschflüssigkeiten bzw. Niederschläge von Kaliumplatinchlorid. Die mit $^1/_3$ Wasser verdünnte alkoholische Platinlösung wird in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Soda zum Sieden erhitzt und das zu reduzierende Kaliumplatinchlorid allmählich in die im Reduzieren begriffene Flüssigkeit eingetragen. Die Erhitzung auf dem Wasserbade und der Ersatz der neutralisierten Soda muß so lange stattfinden, bis die über dem Platinmohr stehende Flüssigkeit vollkommen klar, alkalisch und nur ganz schwach gelblich gefärbt ist. Nachdem sie abgegossen ist, wird das reduzierte Platin durch Kochen mit Salz-

[1]) Filter von Schleicher & Schüll und solche von M. Dreverhoff Nr. 207.

säure und Wasser gereinigt, auf dem Wasserbade getrocknet und sorgfältig ausgeglüht, um etwa vorhandene organische Platinverbindungen zu zerstören. Es ist zweckmäßig, das nach dem Glühen feingeriebene Platin mit reiner konzentrierter Salpetersäure einmal aufzukochen, dieselbe abzugießen und das Lösen des Platins in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade vorzunehmen, indem man das Platin mit ungefähr dem vierfachen Gewicht reiner konzentrierter Salzsäure erwärmt und Salpetersäure (im Verhältnis 4 Salzsäure : 1 Salpetersäure) allmählich zusetzt. Nach erfolgter Lösung wird so weit eingedampft, bis ein mit dem Glasstabe herausgenommener Tropfen erstarrt. Die beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrende Platinchloridlösung wird nun mit Wasser aufgenommen und nach erfolgter Filtration so weit verdünnt, daß in 10 ccm Lösung 1 g Platin enthalten ist (spez. Gew. 1,18). Ist die Lösung durch Platinchlorür oder Stickoxydverbindungen verunreinigt, so muß man ersteres durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure und wenig Salpetersäure in Chlorid überführen und letztere durch abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Wasser während des Eindampfens entfernen.

Die Reduktion der Platinrückstände (Waschflüssigkeit und Niederschläge) kann auch mit Zinkstaub vorgenommen werden.

Bei Verwendung von Platinblechabfällen zur Gewinnung von Platinchlorid ist ein etwaiger Gehalt derselben an Iridium durch Ausfällen der Platinlösung mittels Chlorammoniums und nachheriges Reduzieren zu beseitigen. — Eine Prüfung der Platinchloridlösung auf ihre Reinheit geschieht am zweckmäßigsten mit einem aus chemisch reinen Stoffen hergestellten 80er Chlorkalium von bekannter Zusammensetzung.

B. Die zweite in der Kaliindustrie neben der Platinmethode gebräuchliche Bestimmungsweise des Kalis, die Überchlorsäuremethode, bietet den großen Vorteil gegenüber der Platinmethode, daß sie eine leichtere Behandlung der Sulfate zuläßt. Die Perchlorate des Natriums, Calciums, Magnesiums und auch namentlich des Baryums sind in Alkohol löslich, so daß beim Ausfällen der Schwefelsäure in den Sulfatsalzen ein kleiner Überschuß von Chlorbaryum nichts schadet. Bei der Platinmethode hingegen ist auch ein geringer Überschuß von Chlorbaryum streng zu vermeiden, da Baryumplatinchlorid durch Alkohol zersetzt wird. Nach Precht (Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 516; 1879) wird der Grad dieser Zersetzung durch folgende Zahlen ausgedrückt:

1 Molekül $BaCl_2$ wurde eingedampft mit $PtCl_4$ entsprechend:	Von dem vorhandenen $BaCl_2$ waren als unlöslich ausgeschieden in Proz.:
1 Molek.	68,0
1,3 -	61,3
1,5 -	53,4
1,8 -	42,0
2,0 -	29,8
2,5 -	16,1
3,0 -	5,2
4,0 -	3,0

Das Kaliumperchlorat läßt sich infolge seiner körnigen Beschaffenheit leicht auswaschen und leicht filtrieren; auch ist ein sehr weites Eindampfen der Niederschläge, was bei der Platinmethode zu unrichtigen Zahlen Veranlassung geben kann, nicht von irgendwelchem Nachteil, sondern durchaus geboten, um eine vollständige Umsetzung der Chloride zu Perchloraten herbeizuführen. Die Überchlorsäuremethode hat außerdem den Vorzug der größeren Billigkeit im Vergleich mit der Platinmethode und ruft auch nicht derartige Krankheitserscheinungen hervor, wie sie zuweilen bei dem Aufarbeiten der Platinrückstände auftreten.

Zur Herstellung von Überchlorsäure wird Kaliumperchlorat bzw. Kaliumchlorat verwandt. Im Handel ist das Reagens so billig zu haben, daß seine Darstellung bzw. Wiedergewinnung im Laboratorium nicht zu empfehlen ist.

C. Von weiteren Vorschlägen zur Bestimmung des Kalis sind noch die folgenden zu nennen:

Die lange Zeit in der Staßfurter Kaliindustrie übliche Abscheidung des Kalis als Kaliumbitartrat wurde von Frank (Dinglers pol. J. **183**, 40; 1867), Fleischer (Zeitschr. f. anal. Chem. **9**, 331; 1870) und besonders von Bayer (Chem.-Ztg. **17**, 686; 1893) wesentlich verbessert. Bayer setzt der kalihaltigen Lösung so viel Natriumcarbonat zu, als den vorhandenen Säuren entspricht, und hierauf Essigsäure und Weinsäure im Überschuß. Nach Erhitzen der Flüssigkeit wird so viel absoluter Alkohol zugefügt, daß sein Gehalt 25 Proz. ausmacht. Die nach 2 Stunden klar abgesetzte Lösung wird filtriert, der Niederschlag mit 25 proz. Alkohol vom Natriumbitartrat befreit und schließlich mit 50 proz. Alkohol ausgewaschen. Niederschlag samt Filter werden mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert. Przibylla (Kali **1908**, 401) ist es gelungen, das Kali in Rohsalzen und Fabrikaten der Kali-Industrie (5—70% KCl) titrimetrisch mit Natriumbitartrat bzw. Natriumtartrat und Schwefelsäure bis auf Abweichungen von höchstens 0,2 Proz. K_2O von dem wahren Gehalte zu bestimmen. Da aber diese Arbeitsweise für jede zu untersuchende Gruppe von Kalisalzen wesentliche Änderungen erfordert, deren Beschreibung über die Grenzen dieses Werkes hinausgehen würde, so sei auf die obige mit großem Fleiße bearbeitete Abhandlung nur hingewiesen.

Die Alaunprobe (Berg- u. Hüttenm. Ztg. **1866**, 273), welche ebenfalls viele Jahre in den Staßfurter Fabriken in Gebrauch war, besteht darin, daß man das zu untersuchende Kalisalz in Alaunmutterlauge auflöst, so weit eindampft, bis sich eine Salzhaut bildet, auskrystallisieren läßt und das abgeschiedene Salz nach dem Auswaschen — zuerst mit Mutterlauge, darauf mit Wasser — trocknet, wägt und auf Chlorkalium berechnet.

Die Abscheidung des Kalis als Kieselfluorkalium wird nach Rose (Journ. pr. Chem. **102**, 7; 1857) aus der konzentrierten Kalisalzlösung mit einem Überschuß von reiner Kieselfluorwasserstoffsäure und der gleichen Menge Alkohol bewirkt. Der gelatinöse Niederschlag

von Kieselfluorkalium wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit 50 proz. Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Zu erwähnen sind noch: Die Fällung des Kalis als Kaliumpikrat nach Hager (Pharm. Centr. **22**, 225), als Kaliumwismuthyposulfit nach Carnot (Compt. rend. **1878**, Nr. 7) und Campari (Zeitschr. f. anal. Chem. **23**, 60; 1884), als Kaliumkobaltinitrit nach Drushel (Zeitschr. f. anorg. Chem., **56**, 223; 1907) und die Bestimmung des Chlorkaliums durch die verschiedene Temperaturerniedrigung beim Auflösen des Chlorkaliums und Chlornatriums in Wasser nach Gay-Lussac.

Als Abarten der Platinmethode mögen noch folgende Arbeitsweisen erwähnt werden:

Vogel und Häfcke (Landw. Versuchsst. XI, VII, 97) umgehen die Ausfällung der Schwefelsäure (in den Kalisalzen mit Schwefelsäuregehalt), indem sie, dem schon von Finkener gemachten Vorschlage folgend, die Alkalien als Sulfate mit einem geringen Überschuß von Platinchlorid behandeln. Nach Entfernen der Calcium- und Magnesium-Salze mittels neutralen Ammoniumcarbonats in der wäßrigen Lösung der Kalisalze wird die von Ammoniumsalzen befreite Flüssigkeit mit einem kleinen Überschuß von Platinchlorid eingedampft und der nach Auswaschen mit einem Gemisch von 2 Tl. absolutem Alkohol und 1 Teil Äther verbleibende Rückstand von Kaliumplatinchlorid und Natriumsulfat im Gooch schen Tiegel in einem Wasserstoffstrom zerlegt. Die Auslaugung des reduzierten Platins geschieht mit heißem Wasser. Der Tiegel wird dann getrocknet, geglüht, gewogen und unter Zugrundelegung des Atomgewichtes für Platin mit 194,34 der Gehalt an Kali (Faktor 0,4837) berechnet.

Wenngleich gegen diese Methode vom theoretischen Standpunkte aus nichts einzuwenden ist, wird sie doch nicht imstande sein, den Beifall des technischen Chemikers in gleichem Maße zu gewinnen wie die alte abgekürzte Platinmethode und die Überchlorsäuremethode, und zwar aus dem Grunde, weil die Manipulationen bei der Vogel-Häfckeschen Methode doch bei weitem komplizierter und zeitraubender sind als bei den zuvor erwähnten Bestimmungsweisen. Schon das Ausfällen von Kalk und Magnesia, was etwa 12 Stunden erfordert, macht die Methode für Verkaufsanalysen von Kalisalzen, welche in den meisten Fällen eine schnelle Erledigung erheischen, nicht empfehlenswert. Sie soll allerdings hauptsächlich zur Bestimmung des Kalis in organischen Stoffen dienen. Ein Vorzug der Methode ist der geringe Verbrauch an Platinchlorid und Alkohol.

Hilgard (Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 184; 1893) vermeidet die direkte Wägung des Kaliumplatinchlorids und bevorzugt Wägung des reduzierten Platins. Zu diesem Zweck benutzt er einen kleinen Platintiegel, dessen Innenseite zur Hälfte mit Platinschwamm überzogen ist, was er durch Zersetzung einiger Dezigramme Kaliumplatinchlorids in dem zu verwendenden Tiegel bei gleichzeitigem Neigen und Umdrehen desselben bewerkstelligt. Diese Schicht Platinschwamm

soll eine Reduktion von Kaliumplatinchlorid schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur hervorrufen. Nach beendeter Reduktion wird längere Zeit stark erhitzt, wobei sich der größte Teil des Chlorkaliums verflüchtigen soll. Durch Hinzufügen einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure in den erkalteten Tiegel und nachheriges Erwärmen ersieht man an einer gelblichen Färbung, ob die Zersetzung eine vollständige war, und wiederholt nötigenfalls das Glühen unter Zusatz von etwas Oxalsäure. Nach genügendem Auswaschen des Platinschwammes durch Dekantieren glüht und wägt man.

Den gleichen Zweck, also Umgehen einer Wägung des Kaliumplatinchlorids, verfolgen die Verfahren, bei welchen ein Zerlegen des Doppelsalzes mittels reduzierender Substanzen, wie ameisensaurer und oxalsaurer Salze, Magnesium- oder Zinkstaub, herbeigeführt und entweder das abgeschiedene Platin bestimmt oder in der von Platin abfiltrierten Flüssigkeit das Chlor titriert wird. Von den letzteren Methoden ist wohl die von Fabre (Chem.-Ztg. **20**, 502; 1896), vereinfacht von Diamant (Chem.-Ztg. **22**, 99; 1898), am bemerkenswertesten. Fabre reduziert das gelöste Kaliumplatinchlorid mit Magnesiumstaub in der Wärme, filtriert das Platin und den überschüssigen Metallstaub ab und bestimmt in der Lösung das Chlor titrimetrisch. Diamant nimmt statt Magnesiumstaub Zinkstaub, weil letzterer bereits in der Kälte reduzierend wirkt, auch vermeidet er dabei eine bei Anwendung von Magnesiumstaub leicht auftretende Bildung von unlöslichem Magnesiumoxychlorid, was durch Zusatz von Schwefelsäure und darauf folgendes Neutralisieren der überschüssigen Säure mittels Calciumcarbonats zu beseitigen wäre. Die gleiche Methode ist bereits seit 1890 im Laboratorium der Kaliwerke Aschersleben in Gebrauch, aber von ihren Erfindern W. Feit und H. Bokemüller (Posts chem.-techn. Anal., Bd. I, S. 919) nicht veröffentlicht worden. Auf demselben Kaliwerk wird noch nach einer anderen von Kubierschky angegebenen Methode gearbeitet, die darin besteht, das Kaliumplatinchlorid in Wasser zu lösen, das Platin mit Schwefelnatrium und Schwefelsäure auszufällen und das Schwefelplatin durch Glühen an der Luft zu zerlegen.

Die in den Vereinigten Staaten von Nordamerika vielfach gebräuchliche Lindo-Gladdingsche Untersuchungsmethode für Kalisalze hat in den Händen der meisten Chemiker keine zufriedenstellenden Resultate ergeben (s. Breyer und Schweitzer, Zeitschr. f. anal. Chem. **35**, 687; 1896) und Robinson (Journ. Amer. Chem. Soc. **16**, 364; 1894). Diese Methode bezweckt, bei Untersuchung von Kainit oder schwefelsauren Kalisalzen eine vorherige Umsetzung der Sulfate in die entsprechenden Chloride zu vermeiden, indem sie vorschreibt, bei der Untersuchung von Kainit oder schwefelsaurem Kali eine abgemessene Portion (0,5 g in Lösung) mit 0,25 g Chlornatrium und einigen Tropfen Salzsäure zu versetzen, mit 15 ccm Platinlösung (1 : 10) einzudampfen, den Rückstand so lange mit Alkohol (80 Proz.) auszuwaschen, bis alles Natriumplatinchlorid entfernt ist, und schließlich mit

einer nach folgender Vorschrift bereiteten Chlorammoniumlösung zu behandeln: „Eine Lösung von 100 g Chlorammonium in 500 ccm Wasser wird mit 10 g Kaliumplatinchlorid versetzt und dann 6—8 Stunden lang öfter tüchtig durchgeschüttelt, über Nacht stehen gelassen und filtriert." Mit dieser Lösung soll der Kaliumplatinchlorid-Niederschlag auf dem Filter oder in der Schale bis zur Entfernung aller Sulfate ausgewaschen, nochmals mit 80 proz. Alkohol nachgespült, getrocknet und gewogen werden.

Schweitzer und Lungwitz (Chem.-Ztg. **18**, 1320; 1894) wenden bei kompliziert zusammengesetzten kalihaltigen Düngern zum Ausfällen der Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure eine Lösung von Baryumoxalat in Salzsäure an und entfernen durch weiteres Zufügen von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak die alkalischen Erden als Oxalate, Eisen und Tonerde als Hydroxyde. A. Mayer (Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 159; 1897) schlägt statt Baryumoxalat äquivalente Lösungen von Chlorbaryum und Oxalsäure vor; er fällt zunächst aus einem Maßzylinder mit so viel Chlorbaryum aus, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und setzt dann die dem verbrauchten Chlorbaryum entsprechende Menge Oxalsäure hinzu.

Gilbert[1]) fällt das Kalium aus seinen Lösungen mit überschüssigem essigsauren Kobaltoxydul und Natriumnitrit als Kaliumnatriumkobaltinitrit, wäscht den Niederschlag mit dem Kobaltreagens (Auflösung von 10 g krystallisiertem essigsauren Kobaltoxydul und 90 g reinem kalifreien Natriumnitrit in Wasser, Zufügen von 25 ccm Essigsäure (spez. Gew. 1,04) und Auffüllen zu 1 Liter) und verdrängt letzteres durch 80 proz. Alkohol. Der ausgewaschene Niederschlag wird nun entweder durch Erwärmen mit Salzsäure in Lösung gebracht oder bei 300° C zersetzt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die so erhaltenen Lösungen werden dann wie gewöhnlich mit Platinchlorid oder Überchlorsäure weiter behandelt. — Diese Methode ist, so gute Resultate sie ergeben mag, zu zeitraubend, um in der Technik Eingang zu finden.

Neubauer (Zeitschr. f. anal. Chem. **39**, 481; 1900) empfiehlt zur Kalibestimmung folgende Arbeitsweise: 25 ccm (= 0,5 g) der wie gewöhnlich hergestellten wässerigen Lösung des Kalisalzes werden mit einem kleinen Überschuß von Platinchlorid unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade nicht zu stark eingedampft. Nach dem Erkalten wird die Masse mit etwa 1 ccm Wasser durchfeuchtet, mit einem breiten Glasstabe tüchtig zerrieben und dies Zerreiben nach jedesmaligem Zusatz von 10 ccm Alkohol (93 bis 96 Vol.-Proz.) 3 mal wiederholt. Die Schale bleibt nun $1^1/_2$ Stunde lang bedeckt stehen; während dieser Zeit reibt man den Niederschlag noch einige Male durch, filtriert dann durch einen

[1]) Inaugural Dissertation, Tübingen 1898: Die Bestimmung des Kaliums nach quantitativer Abscheidung desselben als Kaliumnatriumkobaltnitrit. Vgl. auch Drushel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 223; 1907.

mit Asbest ausgekleideten Gooch schen Tiegel und wäscht in der Schale gründlich mit Alkohol aus. Nachdem nun die ganze Salzmasse mit Alkohol in den Tiegel gespült ist, verdrängt man den Rest von Alkohol mit etwas Äther und schließlich letzteren durch angesaugte Luft. Darauf leitet man durch einen durchbohrten Deckel Leuchtgas in den erhitzten Tiegel, bis das Kaliumplatinchlorid reduziert ist, wozu etwa $^1/_2$ Stunde erforderlich ist. Nach dem Erkalten des Tiegels durchfeuchtet man seinen Inhalt mit kaltem Wasser, saugt alsdann etwa 15 mal heißes Wasser durch, füllt den Tiegel mit 5 proz. Salpetersäure und läßt dieselbe, ohne zu saugen, bei entsprechender Nachfüllung $^1/_2$ Stunde lang einwirken. Dann saugt man die Säure ab, wäscht mit heißem Wasser, trocknet, glüht und wägt das Platin. Durch Multiplikation mit 0,48108 erhält man die entsprechende Menge Kali (K_2O). — Auch diese Arbeitsweise dürfte als zu umständlich trotz ihrer unbestreitbaren Vorzüge nicht imstande sein, die sonst in der Kaliindustrie üblichen Bestimmungsmethoden zu verdrängen.

Spezieller Teil.

I. Salze der deutschen Kali-Industrie.

A. Rohsalze.

Carnallit (Gemenge von Carnallit, Steinsalz und Kieserit), **Bergkieserit** (Gemenge von Carnallit und Kieserit), **Kainit** (Gemenge von Kainit und Steinsalz), **Sylvinit** (Gemenge von Sylvin und Steinsalz), **Hartsalz** (Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit).

Bei der Untersuchung der Rohsalze empfiehlt es sich, eine möglichst große Probe in Arbeit zu nehmen.

Kalibestimmung nach der Platinmethode. In den Staßfurter Laboratorien wägt man nach Prechts Vorschlag mit Vorliebe solche Mengen der zu untersuchenden Salze ab, daß ein Berechnen des Gehalts an Chlorkalium bzw. Kaliumsulfat oder Kali aus dem Gewicht des Kaliumplatinchloridniederschlages nicht nötig ist. 1 mg Kaliumplatinchlorid soll 0,1 Proz. an Chlorkalium bzw. Kaliumsulfat oder Kali anzeigen. Unter Zugrundelegung der Faktoren zur Berechnung des Gehalts an Chlorkalium, Kaliumsulfat bzw. Kali aus dem gefundenen Kaliumplatinchlorid[1]) mit 0,3056, 0,3571 bzw.

[1]) Das bei den Analysen erhaltene Kaliumplatinchlorid ist stets schwach hydrolisiert und enthält nur 30,56 Proz. KCl. Unter Zugrundelegung der neuesten Atomgewichte müßte K_2PtCl_6 30,69 Proz. KCl enthalten. Das empirische Atomgewicht des Platins beträgt demnach 197,0, das wirkliche 195,0.

0,1930 nehme man ein Vielfaches dieser Zahlen als abzuwägende Menge, je nachdem der Gehalt in Prozenten Chlorkalium oder Kaliumsulfat angegeben werden soll. Man hat dabei noch den Vorteil, mit der Menge des Zusatzes an Platinchlorid nicht wechseln zu müssen, ganz gleich, ob auf Chlorkalium- oder Kaliumsulfatgehalt berechnet werden soll.

Der Gang der Untersuchung der Kalirohsalze auf Kali ist folgender: 30,56 g[1]) Carnallit, Bergkieserit, Kainit, Sylvinit oder Hartsalz werden im 500-ccm-Kolben mit etwa 300 ccm Wasser unter Zusatz von 15 ccm konzentrierter Salzsäure[2]) kochend gelöst und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm der Lösung bzw. des Filtrats werden im 200 ccm-Kolben mit Chlorbaryum — wie auf S. 623 ausführlich beschrieben ist — ausgefällt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und 20 ccm des Filtrats (= 0,3056 g Substanz) in einer flachen Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser nach Zusatz einer genügenden Menge Platinchloridlösung[3]) auf dem Wasserbade unter häufigem Umschwenken so weit eingedampft, bis daß der Rückstand sirupdick ist und keine Salzsäure mehr entweichen läßt. Beim Erkalten erstarrt dann die Masse zu einem Krystallkuchen. Eine Bildung von größeren Krystallen von Natriumplatinchlorid ist nach Möglichkeit zu vermeiden, da hierdurch die Leichtigkeit des Auswaschens leidet. Der Rückstand wird mit einem unten verbreiterten Glasstabe zuerst ohne Zusatz von Alkohol zerdrückt, dann mit etwa 20 ccm Alkohol tüchtig zerrieben und durchgerührt und die Waschflüssigkeit durch ein bei 120—130° bis zur Gewichtskonstanz — wozu ungefähr 1 Stunde nötig ist — getrocknetes, warm gewogenes und vorher mit Alkohol angefeuchtetes Filter[4]) filtriert, wobei Sorge zu tragen ist, daß die Flüssigkeit den Rand des Filters nicht berührt. Ein noch 2—3 mal wiederholtes Durchrühren des Niederschlages genügt zum vollständigen Wegwaschen der löslichen Platinkomplexsalze. Noch schneller wird dies Ziel erreicht, wenn beim zweiten Aufguß von Alkohol die Schale mit Inhalt auf dem Wasserbade soweit erwärmt wird, daß der Alkohol beinahe siedet. Ein Minderbefund von Kaliumplatinchlorid ist dabei nicht zu

[1]) Für gewöhnlich und wenn die Probe fein zerrieben ist, genügen 7,640 g zur Analyse. Man löst im 500 ccm-Kolben unter Zusatz von Salzsäure kochend und fällt die Schwefelsäure, wie unten beschrieben, aus; 20 ccm des Filtrates werden zum Eindampfen verwendet. Wird Angabe in K_2O-Gehalt bevorzugt, so nehme man 50 · 0,193 g = 9,65 g zur Analyse und dampfe nur 10 ccm ein.

[2]) Es macht keinen Unterschied, ob die Rohsalze in reinem oder salzsäurehaltigem Wasser gelöst werden. Da aber der Lösung vor dem Ausfällen der Schwefelsäure doch Salzsäure zugesetzt werden muß, so liegt kein Grund vor, die Salzsäure erst nach dem Lösen zuzufügen.

[3]) Man verwendet in der Regel eine Lösung, welche in 10 ccm 1 g Platin enthält. Für die obigen Mengen würden 6 ccm mehr als genügend sein. Dieser Überschuß ist aber des leichteren Auswaschens wegen zu empfehlen.

[4]) Da einige Filtersorten nach dem Befeuchten mit Alkohol und nach herigem Trocknen an Gewicht zunehmen (2 - 5 mg das Filter), so ist es zu empfehlen, mit Alkohol durchfeuchtete Filter zu trocknen und zu wägen.

befürchten, da durch die erste kalte Dekantation der bei weitem größte Teil der Stoffe entfernt ist, welche ein Lösen von Kaliumplatinchlorid in heißem Alkohol befördern könnten. Der ausgewaschene Niederschlag wird nun auf das Filter gespült, nach möglichst vollständigem Absaugen des Alkohols und Abpressen zwischen Filtrierpapier bei 120—130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet — wozu in der Regel 20 Minuten genügen — und warm gewogen.

1 mg Kaliumplatinchlorid entspricht 0,1 Proz. Chlorkalium.

Kalibestimmung nach der Überchlorsäuremethode. 13,4525 g[1]) Carnallit, Bergkieserit, Kainit, Sylvinit oder Hartsalz werden mit etwa 300 ccm Wasser unter Zusatz von 15 ccm konzentrierter Salzsäure in einem 500 ccm-Kolben zum Sieden erhitzt und, wie bekannt, mit Chlorbaryum ausgefällt. Hierbei ist ein geringer Überschuß von Chlorbaryum für die Genauigkeit des Resultates ohne nachteiligen Einfluß, da Chlorbaryum durch Überchlorsäure in Baryumperchlorat übergeführt wird, und letzteres in Alkohol leicht löslich ist. Zum Ausfällen der Schwefelsäure sind etwa erforderlich: für Carnallit 24—40 ccm, für Kainit 65—80 ccm Normal-Chlorbaryumlösung (122 g $BaCl_2.2H_2O$ und 50 ccm konzentrierter Salzsäure auf 1 Liter). Nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes füllt man bis zur Marke auf und filtriert durch ein gehärtetes, ungenäßtes Faltenfilter von etwa 18 cm Durchmesser. Vom Filtrat werden 20 ccm (= 0,5381 g Substanz) in einer flachen, dunkelblau glasierten Porzellanschale[2]) von 10 ccm Durchmesser mit 5 ccm Überchlorsäure[3]) von 1,125 spez. Gew. auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist, und sich weiße Nebel von Überchlorsäure entwickeln. Den Abdampfrückstand übergießt man nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm 96 proz. Alkohol und zerreibt sorgfältig. Nach kurzem Absitzenlassen filtriert man die über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit durch ein (wie bei der Platinmethode behandeltes) Filter oder durch einen Gooch schen Tiegel. Man wiederholt das Zerreiben des Kaliumperchlorats noch 2 mal, jedoch nicht mit reinem 96 proz. Alkohol, sondern mit solchem, dem 0,2 Proz. Überchlorsäure zugesetzt sind. Den Rückstand spült man dann aufs Filter bzw. in den Tiegel und wäscht mit Überchlorsäurealkohol nach. Zuletzt spritzt man zur Verdrängung der Überchlorsäure das Filter und den darauf befindlichen Niederschlag mit möglichst wenig reinem 96 proz. Alkohol ab, trocknet und wägt wie bei der Platinmethode.

Auch hier entspricht 1 mg Kaliumperchlorat 0,1 Proz. Chlorkalium.

---

[1]) Soll der Gehalt in Prozenten K_2O angegeben werden, so nehme man 8,50 g zur Analyse und verringere dementsprechend die Zusätze an Chlorbaryum und Überchlorsäure.

[2]) Zu beziehen von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin.

[3]) Überchlorsäure von 1.125 spez. Gew. ist im Handel zu haben. Sie darf weder mit Alkohol noch mit Chlorbaryum-Lösung eine Trübung geben.

Kalibestimmung nach der Zinkstaubmethode. 12,427 g Carnallit, Bergkieserit, Kainit, Sylvinit oder Hartsalz werden mit etwa 300 ccm Wasser unter Zusatz von etwa 2 ccm konzentrierter Salzsäure in einem 500-ccm-Kolben zum Sieden erhitzt, abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. 10 ccm der Lösung werden mit 6 ccm Platinchlorid-Lösung so weit eingedampft, daß die Masse beim Erkalten erstarrt. Der Rückstand wird wie bekannt mit Alkohol zerrieben, ausgewaschen und auf ein ungewogenes Filter gespült. Den noch alkoholfeuchten Niederschlag spritzt man mit ganz wenig heißem Wasser in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben, reduziert mit Zinkstaub, filtriert durch ein glattes Filter von 11 cm Durchmesser (Dreverhoff Nr. 207), wäscht mit heißem Wasser nach und titriert das Filtrat unter Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromat-Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung. $^1/_{10}$ ccm Silberlösung entspricht 0,1 Proz. KCl.

Bestimmung des Chlormagnesiums (Zeitschr. f. anal. Chem. **18**, 438; 1879). Bekanntlich ist das Chlormagnesium aus Carnallit leicht mit Alkohol auszuziehen. Hierauf ist ein einfaches Verfahren begründet, welches das Kalisyndikat zur Unterscheidung der nichtcarnallitischen Rohsalze und Carnallitsalze zur Anwendung bringt:

10 g des fein zerriebenen Rohsalzes werden in einem etwa 250 ccm fassenden Kolben mit 100 ccm 96 proz. Alkohol 10 Minuten lang tüchtig geschüttelt und 10 oder 20 ccm des alkoholischen Filtrats mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung titriert. Diejenigen Salze, welche mehr als 6 Proz. in Alkohol lösliches Chlor enthalten, werden den Carnallitsalzen, die mit 6 und weniger Proz. den nichtcarnallitischen Rohsalzen zugerechnet.

Bestimmung des Gesamtmagnesiums (ebenda). Eine sehr genaue, von Precht in die Praxis eingeführte Bestimmungsweise von Magnesiumsalzen (auch im Kieserit) ist die folgende: 10 g fein zerriebenen Rohsalzes werden in einem etwa bis zu 2 Dritteln mit Wasser gefüllten 500-ccm-Kolben nicht unter 1 Stunde gekocht. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit 50—60 ccm Doppelt-Normalkalilauge und bei hohem Kalkgehalt mit 20 ccm einer Lösung (1 : 10) von neutralem Kaliumoxalat versetzt, der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und die Flüssigkeit nach $^1/_4$ Stunde filtriert. 50 ccm des Filtrats werden sodann mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure zurücktitriert. Zu dem gefundenen Gehalt an Magnesiumsulfat sind 0,2 Proz. hinzuzurechnen.

Maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure. Die von Wolf Müller (Ber. **35**, 1587; 1902) und später in Gemeinschaft mit K. Dürkes (Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 477; 1903) ausgearbeitete Methode zur Titration der Schwefelsäure mittels Benzidinchlorhydrates ist auch bei der Untersuchung der Kalisalze mit gutem Erfolge anzuwenden. Die Bestimmungen sind zuverlässig und schnell und leicht auszuführen. (Vgl. darüber S. 334 f.)

Vollständige Analyse der Rohsalze.

Man löst 100 g Salz unter Kochen in etwa 500 ccm Wasser, filtriert die Lösung, wäscht aus und füllt das Filtrat zu 1 l auf. Ein Teil der Flüssigkeit wird zur Bestimmung der Schwefelsäure und ein anderer zur Kalk- und Magnesiabestimmung benutzt. Behufs Bestimmung der Alkalien fällt man aus 100 ccm der vorhandenen Lösung (= 10 g Substanz), nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt ist, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum in einem 500-ccm-Kolben vollständig aus, ohne einen Überschuß des Fällungsmittels anzuwenden. Von der bis zur Marke aufgefüllten Flüssigkeit werden 50 ccm (= 1 g Substanz) zur Trockne verdampft, um die Salzsäure zu entfernen, und darauf wird das Chlormagnesium durch Glühen mittels Oxalsäure zerlegt. Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit wenig Ammoniumcarbonat, um den gebildeten Ätzkalk in Calciumcarbonat überzuführen. Die von Kalk und Magnesia vollständig befreiten Chloralkalien werden gewogen. Das in ihnen enthaltene Chlorkalium wird mit Platinchlorid oder Überchlorsäure, wie bekannt, bestimmt. Nach Abzug dieser Menge von den Gesamtchloralkalien ergibt sich der Gehalt an Chlornatrium. Der Gehalt an Chlormagnesium wird wie bereits beschrieben bestimmt. Die in Wasser unlöslichen Bestandteile der Rohsalze werden in der Weise bestimmt, daß 10 g Salz mit heißem Wasser behandelt und die ungelöst bleibenden Stoffe auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen werden. Zur Wasserbestimmung werden 10 g im Platintiegel mit einer gewogenen Schicht ausgeglühten Bleioxyds bedeckt und bei aufgelegtem Deckel 10 Minuten über kleiner Flamme bei dunkler Rotglut erhitzt. Der Glühverlust gibt den Wassergehalt an; oder man glüht 10 g, bestimmt den Gewichtsverlust, löst die geglühte Masse in Wasser und titriert den Chlorgehalt, um zu bestimmen, wieviel Chlormagnesium beim Glühen zersetzt wurde. Die Differenz des Chlorgehaltes in der ungeglühten und geglühten Probe wird unter Berücksichtigung der Aufnahme an Sauerstoff von dem Glühverlust in Abzug gebracht; der Rest ist Wasser.

Die Berechnung der Salze wird in der Weise ausgeführt, daß von dem Gesamt-Magnesium-Gehalt der dem Chlormagnesium-Gehalt entsprechende in Abzug gebracht wird. Der Rest wird als Magnesiumsulfat berechnet. Der etwa verbleibende Überschuß an Schwefelsäure wird nach Abzug der an Calcium gebundenen Menge als K_2SO_4 angegeben Letzteres (als K_2O umgerechnet) vom Kali-Gehalt abgezogen ergibt den Gehalt an KCl. Chlornatrium wird, wenn nicht direkt bestimmt, aus der Differenz berechnet. Handelt es sich um die Untersuchung und Erkennung komplizierter Salzgemische, so führt eine Bestimmung der einzelnen Bestandteile ohne weiteres nicht zum Ziel. In einem solchen Falle ist zunächst das in Alkohol lösliche Chlormagnesium (s. S. 619) zu ermitteln und hieraus der Gehalt an Carnallit zu berechnen. Ferner ist eine Trennung nach dem spez. Gewicht vorzunehmen, welche nach der bekannten Schwimmethode mittels Bromoform ausgeführt wird. Werden

nun in den nach verschiedenem spez. Gewicht gesonderten Salzpartien die einzelnen Bestandteile ermittelt, so ist es möglich, hieraus die Zusammensetzung des Gemisches nach den verschiedenen Salzen zu berechnen. Die Trennung nach dem spez. Gewicht wird derartig ausgeführt, daß das Salzgemisch in ziemlich fein zerriebenem Zustande mit einer so gewählten Mischung von Benzol und Bromoform übergossen wird, daß die ganze Masse am Boden des Gefäßes liegen bleibt. Beim stufenweisen Steigern des spez. Gewichtes steigen die leichteren Partien in die Höhe und können abgeschöpft werden.

B. Zwischenprodukte der Fabrikation.

Die Untersuchung der bei der Verarbeitung der Rohsalze auf konzentrierte Kalisalze auftretenden Zwischenprodukte, Laugen, Rückstände usw. wird analog den für die Analyse der Rohsalze gegebenen Vorschriften vorgenommen. Enthalten diese Produkte wenig Kali und viel Chlornatrium, so ist die Zinkstaubmethode oder auch die Finkenersche Methode mit Vorteil anzuwenden, indem die kalisalzhaltige Lösung ohne vorherige Abscheidung der Schwefelsäure mit einer nur zur Fällung des Kalis ausreichenden Menge Platinchlorid versetzt wird und nach dem Auswaschen des Verdampfungsrückstandes eine Reduktion des Kaliumplatinchlorids und Wägung des Platins bzw. Titration des Chlors stattfindet.

C. Fabrikationsprodukte.

1. Chlorkalium.

a) Platinmethode. 7,640 g der fein zerriebenen Probe werden zu 500 ccm aufgelöst. Bei Salzen, die mehr als 0,5 Proz. Schwefelsäure (SO_3) enthalten, ist eine vorherige Umwandlung der Sulfate in die entsprechenden Chlorverbindungen durch Ausfällen mit salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung erforderlich. 20 ccm (= 0,3056 g Salz) der Lösung bzw. des Filtrats werden mit 5 ccm Platinchloridlösung eingedampft. Das Verdampfen kann ohne Gefahr bis zur Trockne fortgesetzt werden (Unterschied gegen Rohsalze), da neben Kaliumplatinchlorid der Hauptmenge nach nur noch Natriumplatinchlorid vorhanden ist, welches bekanntlich in entwässertem Zustande durch Alkohol leichter gelöst wird als in wasserhaltigem.

Die weitere Verarbeitung des Rückstandes geschieht in derselben Weise, wie bei den Rohsalzen beschrieben ist. Eine Anwendung von heißem Alkohol zum Auswaschen ist auch hier sehr zu empfehlen. 1 mg Kaliumplatinchlorid entspricht 0,1 Proz. Chlorkalium.

b) Überchlorsäuremethode. 13,4525 g der fein zerriebenen Probe werden unter Zusatz von 3—4 ccm (bei hohem SO_3-Gehalt 5—10 ccm) salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung (122 g

$BaCl_2.2H_2O$ mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure zu 1000 ccm aufgefüllt) zu 500 ccm aufgelöst. 20 ccm (= 0,5381 g Salz) des Filtrats werden mit der $1^1/_2$ fachen Menge der zur Zersetzung aller Salze nötigen Überchlorsäure auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand, wie bei „Rohsalze" angegeben, behandelt. 1 mg Kaliumperchlorat entspricht 0,1 Proz. Chlorkalium.

Die Zinkstaubmethode eignet sich nur für Chlorkalium mit hohem SO_3-Gehalt.

Bestimmung des Chlornatriums in hochprozentigem Chlorkalium. Die hier folgende Bestimmungsmethode des Chlornatriums ist nur bei der Untersuchung von 95—99 proz. Chlorkalium zu verwenden. Sie ist eine Abänderung der von Röttger und Precht (Ber. **18**, 2076; 1885) empfohlenen Methode und beruht auf der höheren Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol gegenüber dem Chlorkalium. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die folgenden.

Bei 15° lösen sich in 100 Tl. Alkohol von

	90	92,5	95 Gew.-Proz.
an Chlornatrium	0,345	0,223	0,146 Tl.
an Chlorkalium	0,073	0,043	0,028 -

Nach der Röttger-Precht schen Methode werden 20 g des fein zerriebenen Chlorkaliums in einem 110-ccm-Kolben mit etwa 80 ccm 90 proz. Alkohol $^1/_2$ Stunde lang tüchtig geschüttelt. Zur Ausfällung der vorhandenen Magnesiumsalze wird $^1/_2$ ccm einer 10 proz. Kaliumcarbonatlösung zugesetzt, nochmals tüchtig geschüttelt und mit 90 proz. Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm (= 10 g Salz) der Lösung werden in einer Platinschale bis zur Trockne eingedampft, schwach geglüht, gewogen und durch Bestimmung des Chlorkaliums im Rückstand der Chlornatriumgehalt im ursprünglichen Salz indirekt festfestgestellt.

Um ein längeres Schütteln des Salzes mit 90 proz. Alkohol zu umgehen und gleichzeitig ein leichtes Lösen des Chlornatriums zu bewirken, verfährt man nach Tietjens (Methode nicht veröffentlicht) folgendermaßen:

12,5 g Chlorkalium werden in einem 255 ccm-Kolben mit 25 ccm Wasser, welche etwa 90 mg Kaliumcarbonat[1]) gelöst enthalten, kochend gelöst. Der heißen Lösung wird nun unter Umschwenken absoluter Alkohol zugesetzt, bis zur Marke aufgefüllt und tüchtig etwa 1 Minute geschüttelt. Von dem filtrierten Inhalte werden 100 ccm (= 5 g Salz) nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure (zur Neutralisation des gelösten Kaliumcarbonats) in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird schwach geglüht und gewogen. In diesem Gemisch von Chlorkalium und Chlornatrium wird entweder das Chlorkalium in bekannter Weise mittels Platin-

[1]) Ein größerer Überschuß von Kaliumcarbonat kann ein teilweises Wiederausscheiden des gelösten Chlornatriums zur Folge haben.

chlorid oder Überchlorsäure bestimmt und aus der Differenz das Chlornatrium berechnet, oder durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung der Chlorgehalt festgestellt, woraus der Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium leicht zu berechnen ist.

Bestimmung von Chlormagnesium bezw. Magnesiumsalzen im Chlorkalium. Zur Feststellung des Gehaltes an Magnesiumsalzen bzw. Chlormagnesium im Chlorkalium werden 25 g Salz in einem 500-ccm-Kolben aufgelöst und mit 10 ccm Doppelt-Normalkalilauge versetzt. Nachdem der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt und die Flüssigkeit filtriert ist, titriert man 50 ccm des Filtrats mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure. Die in Lösung bleibenden Calciumverbindungen beeinflussen das Resultat nicht.

Auch die Fällung der Magnesiumsalze mittels Calciumsaccharats, wobei sich nicht Magnesiumsaccharat, sondern Magnesia bildet, kann, wie es auf dem Salzbergwerk Neustaßfurt geschieht, zur Gehaltsfeststellung benutzt werden. Man verfährt wie folgt:

25 g Salz werden mit 150—200 ccm Wasser in einen 250-ccm-Kolben gespült, mit 25 ccm einer eingestellten Calciumsaccharatlösung versetzt und der Kolben nach gehörigem Umschütteln auf 250 ccm aufgefüllt. Der entstandene voluminöse Niederschlag von Magnesia wird nach einiger Zeit durch ein Faltenfilter filtriert und vom Filtrat 50 ccm mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator titriert.

Die Bereitung der Calciumsaccharatlösung geschieht am besten nach folgender Vorschrift: 450 g Ätzkalk und 450 g Zucker werden in 7 Liter Wasser gelöst. Nach $^1/_2$ stündigem tüchtigen Schütteln läßt man den entstandenen Niederschlag während 2—3 Wochen absitzen, filtriert dann die Lösung und versetzt sie mit weiteren 450 g Zucker. Die Lösung wird zweckmäßig bei Luftabschluß aufbewahrt und benutzt.

Bestimmung von Wasser im Chlorkalium. Man verfährt, wie bei der Wasserbestimmung in den Rohsalzen beschrieben ist, mit dem Unterschied, daß nur bei chlormagnesiumreichen Salzen eine Überschichtung derselben mit Bleioxyd vorgenommen werden muß.

Bestimmung des Unlöslichen im Chlorkalium. Zur Feststellung der im Wasser unlöslichen Bestandteile des Chlorkaliums werden 10 g mit heißem Wasser gelöst und der Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt.

Die Bestimmung von Kalk und Schwefelsäure wird in bekannter Weise ausgeführt.

2. Schwefelsaures Kali.

Allgemeine Bemerkungen über die Untersuchung von Kalisalzen mit hohem Schwefelsäuregehalt. Bei der Bestimmung des Kalis in Verbindungen mit hohem Schwefelsäuregehalt liegt, falls das Kali in Form von Kaliumplatinchlorid oder Kaliumperchlorat abgeschieden werden soll, der

Schwerpunkt des ganzen Untersuchungsganges in der Abscheidung der Schwefelsäure mittels Chlorbaryumlösung. Bei der Platinmethode ist ein kleiner Rest (etwa 0,5 Proz. SO_3) nicht ausgefällter Schwefelsäure ohne nachteilige Wirkung, während — wie bereits bemerkt — ein Überschuß von Chlorbaryum wegen der Zersetzung des Baryumplatinchlorids durch Alkohol unter allen Umständen zu vermeiden ist. Bei der Überchlorsäuremethode hingegen ist ein kleiner Überschuß von Chlorbaryum ohne Einfluß auf das Analysenergebnis. Die Bedenken, welche gegen das in der Staßfurter Kaliindustrie gebräuchliche Verfahren der Ausfällung der Schwefelsäure mittels Chlorbaryum geltend gemacht werden, sind nicht berechtigt. Bei einiger Übung und Innehalten der weiter unten gegebenen Vorschrift ist es ein leichtes, ein genaues Abscheiden der Schwefelsäure herbeizuführen und richtige Ergebnisse zu erzielen. Um ein Niederreißen von Kali durch Baryumsulfat möglichst zu vermeiden, geschieht die Ausfällung in stark salzsaurer Lösung[1]). Abweichend hiervon wird im Laboratorium der Konsolidierten Alkaliwerke zu Westeregeln bei der Untersuchung von Rohsalzen eine Umwandlung der Sulfate in die entsprechenden Chloride in neutraler Lösung vorgenommen, indem z. B. 10 g Carnallit in einem 250-ccm-Kolben mit etwa 150 ccm Wasser über einer kleinen Flamme zum Kochen gebracht und aus einer darüber hängenden Bürette mit einer neutralen Lösung von 127 g $BaCl_2 . 2H_2O$ im Liter (1 ccm = 50 mg SO_4) ausgefällt wird. Die Benutzung dieser neutralen Lösung hat den Vorteil, daß man ein direktes Merkmal zur Erkennung des Punktes hat, wann sämtliche Schwefelsäure ausgefällt ist. Tritt dieser Zeitpunkt ein, so wird die Wandung der hochsteigenden Dampfblasen, welche bislang durchscheinend waren, plötzlich undurchsichtig. Zur Vorsicht setzt man noch einige Tropfen Chlorbaryumlösung mehr hinzu. Nach dem Abkühlen wird nur bis zur Marke aufgefüllt. Der Fehler, welcher durch Nichtbeachtung des Volumens von Baryumsulfat entsteht, und der entgegengesetzt wirkende, welcher aus der Fällung in neutraler Lösung hervorgeht, heben sich auf.

Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Kalimagnesia.

a) Platinmethode. 8,9275 g der fein zerriebenen Probe werden in einem 500 ccm-Kolben unter Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure mit etwa 350 ccm Wasser kochend gelöst. In die im Kochen zu haltende Salzlösung läßt man aus einer Glashahnbürette Chlorbaryumlösung tropfenweise zufließen. Die Anzahl der zur Ausfällung der Schwefelsäure nötigen Kubikzentimeter Chlorbaryumlösung ist annähernd aus der Art des zu untersuchenden Kalisalzes vorher zu bestimmen, so daß die größte Menge Chlorbaryum ohne Prüfung zugesetzt werden kann. Die letzten Kubikzentimeter läßt man vorsichtig zutröpfeln und prüft von Zeit zu Zeit, wie weit die Ausfällung vorgeschritten ist. Ob die

[1]) 122 g $BaCl_2 . 2 H_2O$ mit 50 ccm konz. Salzsäure zu 1000 ccm aufgefüllt. Man achte auf eine etwaige Verunreinigung des Chlorbaryums durch Kalisalze.

Schwefelsäure gefällt ist, erkennt man mit großer Schärfe daran, daß ein Körnchen Chlorbaryum in der durch Absetzen des Baryumsulfatniederschlages geklärten Flüssigkeit keine Trübung erzeugt. Ist Schwefelsäure auch nur in ganz geringer Menge noch vorhanden, so bewirkt das hineinfallende Körnchen eine deutlich erkennbare Trübung, welche sich wie ein Schleier von oben nach unten durch die Flüssigkeit zieht. Ein etwaiger Überschuß an Chlorbaryum ist durch einige Tropfen Schwefelsäure zu entfernen. Nach beendeter Ausfällung und Erkalten der Lösung wird der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und 20 ccm (= 0,3571 g Salz) der filtrierten Lösung wie gewöhnlich mit 5 ccm Platinchloridlösung (1 : 10) weiter behandelt. 1 mg Kaliumplatinchlorid entspricht 0,1 Proz. Kaliumsulfat. Zu dem gefundenen Gehalt an Kaliumsulfat sind bei schwefelsaurem Kali (90—97 Proz.) 0,3 Proz. hinzuzurechnen, während bei schwefelsaurer Kalimagnesia eine Korrektion nicht erforderlich ist.

b) Überchlorsäuremethode. 15,7218 g (oder 7,8609 Gramm im 500-ccm-Kolben und 15 ccm konz. HCl) Salz werden in einem Literkolben unter Zusatz von 30 ccm konzentrierter Salzsäure mit etwa 700 ccm Wasser kochend gelöst. (Ein 500-ccm-Kolben würde für den bedeutenden Baryumsulfatniederschlag nicht geräumig genug sein.) Die weitere Behandlung ist dieselbe, wie unter a) angegeben, mit dem Unterschiede, daß ein geringer Überschuß von Chlorbaryum angewandt werden kann, und daß anstatt 20 ccm des Filtrats **40 ccm** (= 0,6289 g Salz) mit der genügenden Menge Überchlorsäure einzudampfen sind. 1 mg Kaliumperchlorat entspricht 0,1 Proz. Kaliumsulfat. Zu dem gefundenen Gehalt sind, wie unter a), 0,3 Proz. hinzuzurechnen.

c) Zinkstaubmethode. 14,5225 g Salz werden wie bei „Rohsalze" beschrieben behandelt. Die vom reduzierten Platin abfiltrierte Lösung fülle man zu 200 ccm auf und titriere bei Kalimagnesia 100 ccm, bei schwefelsaurem Kali 50 ccm derselben.

Die Nebenbestandteile des schwefelsauren Kalis bzw. der schwefelsauren Kalimagnesia (Magnesia, Kalk, Natron, Schwefelsäure, Chlor, Wasser und Unlösliches) werden in bekannter Weise bestimmt.

3. Kalidüngesalze.

Die Untersuchung der Kalidüngesalze unterscheidet sich nur unwesentlich von der des schwefelsauren Kalis. Ihr Gehalt wird jetzt allgemein in Prozenten K_2O angegeben. Enthalten sie einen großen Teil von in Salzsäure unlöslichen Bestandteilen, welche den Endpunkt beim Ausfällen der Schwefelsäure schwer erkennen lassen, so ist es ratsam, die salzsaure Lösung der Düngesalze vor dem Ausfällen zu filtrieren. Man verfährt sonst folgendermaßen:

a) Platinmethode. 9,65 g werden in einem 500-ccm-Kolben in bekannter Weise ausgefällt und **10 ccm** (= 0,193 g) der Lösung bzw. des Filtrats mit 4 ccm Platinlösung eingedampft. — 1 mg K_2PtCl_6 = 0,1 Proz. K_2O.

b) Überchlorsäuremethode. 8,50 g werden in gleicher Weise wie unter a) behandelt, mit dem Unterschiede, daß 20 ccm (= 0,34 g) mit 3—4 ccm Überchlorsäure eingedampft werden. — Auch hier entspricht 1 mg $KClO_4$ 0,1 Proz. K_2O.

c) Zinkstaubmethode. 7,85 g werden auf 500 ccm gelöst und 10 ccm der Lösung mit 4 ccm Platinlösung eingedampft. Die weitere Behandlung ist dieselbe, wie unter „Rohsalze" angegeben.

Die Feststellung der übrigen Bestandteile der Kalidüngesalze geschieht in der mehrfach erwähnten Weise. Bei der Bestimmung des Wassergehaltes ist auf einen eventuellen hohen Chlormagnesiumgehalt Rücksicht zu nehmen.

Anhang.

Brom[1]).

Im Anschluß an die vorgenannten Kalisalze sei noch die Analyse eines der wichtigsten Nebenprodukte der deutschen Kali-Industrie, des Broms, besprochen. Als Ausgangsmaterial für seine Fabrikation dient die Endlauge aus der Chlorkalium-Fabrikation, die etwa 0,22—0,30 Proz. Brom bzw. 2,8—4,0 g im Liter in Form von Bromid enthält. Der Gehalt im normalen Rohcarnallit beträgt 0,15—0,25 Prozent.

A. Rohstoffe.

1. Braunstein.

Ungefähr 5 g der pulverisierten Probe werden auf einem Uhrglase etwa 30 Minuten bei 110° getrocknet, dann ganz fein zerrieben und nochmals 10 Minuten getrocknet. Von der im Exsikkator erkalteten Masse wäge man ungefähr 0,2 g in einen Erlenmeyer-Kolben, versetze mit etwa 3—4 g Jodkalium (in 5 ccm Wasser) und genügend Salzsäure (spez. Gew. 1,124), schüttle ohne Erwärmung um, bis der Braunstein zersetzt ist, verdünne und titriere mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat-Lösung. 1 ccm = 0,00435 g MnO_2 (s. a. S. 567 ff.).

2. Endlauge.

In ein Becherglas oder einen weithalsigen Erlenmeyer-Kolben von 600—750 ccm Inhalt gebe man 20 ccm Endlauge unter Zusatz von etwa 80 ccm Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure. In einem zweiten gleich großen Gefäße löse man 4—5 g reines Chlorkalium in etwa 100 ccm Wasser. Zu beiden Flüssigkeiten lasse man nun unter beständigem Umrühren und Schütteln genau je 300 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung fließen, lasse die Niederschläge sich klar absetzen (etwa 12 Stunden erforderlich!),

[1]) Siehe Bokemüller in Posts chem.-techn. Anal., Bd. I, 949.

bringe sie nach häufigem Dekantieren je in ein kleines, mit Asbestfilter versehenes gewogenes Filtrierrohr, wasche mit salpetersaurem Wasser nach und trockne nicht unter 3 Stunden bei 130°. Die Differenz zwischen den Gewichten des ersten und zweiten Silberniederschlages (Ag Br + Ag Cl) — Ag Cl) multipliziert mit 50 . 1,7976 ergibt die Gramme Br im Liter Endlauge.

Auch folgende Bestimmungsweise gibt genaue Ergebnisse: 20 ccm Endlauge werden nach Ansäuern mit Salpetersäure mit einer Lösung von etwa 8 g Silbernitrat gefällt. Nachdem der Niederschlag in bekannter Weise ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen ist, wird das in ihm vorhandene Ag Br durch Erhitzen im Chlorstrome in Ag Cl übergeführt. Die Berechnung ist dieselbe wie oben.

Die Brom-Bestimmung im Carnallit ist der in der Endlauge durchaus ähnlich.

B. Zwischenprodukte.

1. Entbromte Lauge.

Zur Bestimmung des freien Broms titriere man 100 ccm nach Zusatz von Jodkalium-Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat-Lösung. Um die Menge des gebundenen Broms zu ermitteln, werden 250 ccm Lauge in einem 500-ccm-Kolben bis zur gänzlichen Vertreibung des freien Broms gekocht, dann abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und 40 ccm der Lösung, wie bei der Brombestimmung in der Endlauge beschrieben, mit Silberlösung weiter behandelt.

2. Chlorlauge (Abfall-Lauge bei der Bereitung von Chlor aus Braunstein und Säure).

Das freie Chlor bestimmt man durch Versetzen von 50 ccm Lauge mit Jodkalium-Lösung und Tritieren mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat-Lösung. Zur Bestimmung des gebundenen Chlors versetzt man 1 ccm Lauge mit Zinkstaub im Überschuß, kocht, filtriert und titriert mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung das Gesamtchlor.

Der Gehalt an freier Säure wird in der Weise festgestellt, daß man in 1—5 ccm Lauge das freie Chlor mit Jodkalium und Thiosulfat entfernt, dann durch Zusatz eines Überschusses von Jodat-Lösung und Titration mit Thiosulfat das aus dem Jodat entstandene Jod bestimmt.

Schwefelsäure wird nach Entfernen des Eisens mit Brom in ammoniakalischer Lösung mit Chlorbaryum bestimmt.

Um den Gehalt von Mangan und Eisen festzustellen, versetze man 1 ccm Lauge mit 20 ccm starker Salzsäure, dann mit überschüssigem Ammoniak und fälle mit Brom in solcher Menge, daß der Brom-Geruch deutlich wahrnehmbar ist. Nach Entfernen des überschüssigen Broms durch Kochen gebe man einige Tropfen Ammoniak hinzu und filtriere

den schwarzbraunen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser getrocknet, geglüht und als $Mn_3O_4 + Fe_2O_3$ gewogen wird.

Den Gehalt an Eisen allein findet man durch Behandeln von 10 ccm Lauge mit 20 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.), derselben Menge Ammoniak (0,91 spez. Gew.) und 25—50 ccm einer kochenden konzentrierten Lösung von Natriumacetat, kurzes Aufkochen und möglichst schnelles Filtrieren des Niederschlages, der nach Auflösen auf dem Filter mittels schwacher Salzsäure und Neutralisieren mit Ammoniak mit Natriumacetat gefällt wird, bis im Filtrat Mangan mit Brom nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Fällung des Eisens in der durch nochmaliges Lösen des Niederschlages in Salzsäure hergestellten Flüssigkeit geschieht zuletzt in bekannter Weise mit Ammoniak. Kalk und Magnesia bestimmt man in dem von der Mangan- und Eisen-Bestimmung herrührenden Filtrat wie gewöhnlich.

C. Endprodukte.

1. Brom.

Rohbrom enthält 2—5 Proz., technisch reines Brom bis 0,25 Proz. Chlor.

Für die Bestimmung des Chlors sind 2 Methoden in Gebrauch, die von Kubierschky und eine andere von Erchenbrecher. Der ersteren ist wegen ihrer schnelleren Ausführbarkeit bei gleicher Genauigkeit der Vorzug zu geben. Nach der Methode von Kubierschky werden 25 ccm Brom mit 25 ccm Normal-Bromkaliumlösung 5 Minuten geschüttelt, darauf in einem kalten Bade von konstanter Temperatur 5 Minuten gekühlt, nochmals 5 Minuten geschüttelt und wiederum gekühlt. Von der oberen klaren Flüssigkeit werden genau 10 ccm in einem tarierten, gut verschließbaren Gläschen gewogen. Bei Abwesenheit von Chlor hat die Bromkaliumlösung so viel Brom aufgenommen, daß ihr spez. Gew. 1,227 beträgt; bei Gegenwart von Chlor ist die Lösung entsprechend leichter geworden. Die nachstehende Tabelle gibt die erforderlichen Zahlen.

25 ccm $^1/_{10}$ N. KBr + 25 ccm Br. Davon 10 ccm.

Spez. Gew.	g Cl	Proz. Cl	Spez. Gew.	g Cl	Proz. Cl
1.227	0.00	0.00	1.182	0.277	0.40
1.222	0.028	0.04	1.174	0.333	0.48
1.220	0.042	0.06	1.165	0.388	0.55
1.218	0.055	0.08	1.157	0.444	0.64
1.213	0.083	0.12	1.140	0.555	0.79
1.209	0.111	0.16	1.123	0.666	0.95
1.199	0.166	0.24	1.106	0.777	1.11
1.190	0.222	0.33	1.090	0.888	1.27

Bei Rohbrom nehme man nur 5 ccm Brom mit 50 ccm N.-Bromkaliumlösung und multipliziere die entsprechende Zahl der Tabelle mit 10.

Die Methode von Erchenbrecher besteht darin, daß zu je 25 ccm einer Lösung von 20,6 g chlorfreiem Bromnatrium oder 23,8 g Bromkalium im Liter 6 g Brom gesetzt werden. Die in einem Erlenmeyer-Kolben befindliche Flüssigkeit wird durch Verdunsten auf einem Sandbade von dem überschüssigen Brom befreit, mit Wasser in eine Platinschale gespült und auf dem Wasserbade eingedampft. Den Rückstand glühe man schwach, lasse im Exsikkator erkalten und wäge. Das Gewicht ergibt dann mit Hilfe einer Tabelle, die für 6 g Brom mit 0,01 bis 1 Proz. Chlor-Gehalt berechnet ist, direkt den Chlor-Gehalt.

2. Bromeisen.

Zur Bestimmung des Broms im Bromeisen (hergestellt aus gereinigtem Brom) löse man 5 g in Wasser, säure mit Salpetersäure an und fälle mit einem Überschuß von Silbernitrat. Nachdem der Niederschlag in bekannter Weise ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen ist, erhitze man etwa 2g im Chlorstrome. Die Berechnung ist dieselbe wie bei „Endlauge" angegeben. Bei dem geringen nahezu konstanten Chlor-Gehalt des Bromeisens kann die Arbeitsweise, wenn es sich um die Untersuchung von Vorproben handelt, bedeutend vereinfacht werden, indem man 0,25 g Bromeisen in salpetersaurer Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung im Überschuß fällt und den Überschuß mit Rhodanammonium zurücktitriert. Die Bestimmung des Eisens im Bromeisen geschieht in der Weise, daß 0,5 g (verdünnte wäßrige Lösung) nach Ansäurung mit Salzsäure mit Brom oxydiert und nach Wegkochen des überschüssigen Broms mit Ammoniak gefällt werden.

3. Bromsalz.

Bromsalz besteht aus 1 Tl. Natriumbromat und 5 Tl. Natriumbromid. Es enthält je nach dem Grade der Reinheit des zu seiner Herstellung verwandten Broms wechselnde Mengen Chlornatrium und etwas Natriumhydroxyd. Für die Untersuchung bereite man sich eine Lösung von 25 g Bromsalz zu 500 ccm. 100 ccm dieser Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure titriert ergeben den Gehalt an NaOH. 10 ccm mit der berechneten Menge $^1/_{10}$ N. H_2SO_4 neutralisiert und nach Verdünnung mit $^1/_{10}$ N. $AgNO_3$ titriert zeigen die Proz. NaBr (+ NaCl). Durch Sammeln des beim Titrieren erhaltenen Niederschlages von AgBr + AgCl auf einem gewogenen Filter, Trocknen bei 130° und Wägen erhält man die Proz. NaCl. Durch Titrieren weiterer 10 ccm obiger Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat-Lösung nach Zusatz einer genügenden Menge Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure ergibt sich der Gehalt an $NaBrO_3$. Der Gehalt an Wasser wird durch Trocknen des Bromsalzes auf einem Uhrglase bei 110° festgestellt.

II. Kalisalpeter.

A. Rohstoffe.

1. Chilisalpeter.

Die Analyse desselben ist S. 377 ff. behandelt.

2. Chlorkalium.

Zur Darstellung von Kalisalpeter wird Chlorkalium mit einem Mindestgehalt von 80 Proz. und einem Höchstgehalt von so viel Magnesiumsalzen, als 0,5 Proz. Chlormagnesium entspricht, verwandt. Über Untersuchung desselben s. S. 621 ff.

B. Zwischenprodukte.

Die Untersuchungsmethode der festen Zwischenprodukte des halbraffinierten Kalisalpeters ist dieselbe wie die des Chilisalpeters, d. h. man bestimmt die Beimengungen: Wasser, Unlösliches, Chlornatrium, schwefelsaure Salze (selten oder nur in Spuren vorhanden), und der Rest wird als Kaliumnitrat berechnet.

Die Untersuchung der Salpeterlaugen ist etwas umständlicher und bezweckt hauptsächlich, festzustellen, ob die Laugen neutral sind, d. h. keinen einseitigen Überschuß an Natriumnitrat oder Chlorkalium enthalten. Zu dem Zwecke muß der Kali- und Salpetersäuregehalt bestimmt werden. Zur Kalibestimmung fälle man aus 20 ccm der Lauge in einem 250-ccm-Kolben die Schwefelsäure genau mit Chlorbaryum aus, fülle bis zur Marke auf und nehme 10 ccm des Filtrates zum Eindampfen mit der genügenden Menge Platinchloridlösung. Das gefundene Kali wird als Kaliumnitrat berechnet.

Der Salpetersäuregehalt wird nach einer der bekannten Methoden ermittelt (s. S. 377 ff.). Der Befund an Salpetersäure wird auf Kaliumnitrat berechnet. Aus dem gefundenen Kali- und Salpetersäuregehalt ist nun leicht festzustellen, ob in den Laugen ein Überschuß an Natriumnitrat oder Chlorkalium vorhanden ist.

Eine Jodbestimmung in den Laugen nehme man in der Weise vor, daß man zu 20 ccm Lauge im Scheidetrichter (ungefähr 200—250 ccm Inhalt) etwa 20 ccm Schwefelkohlenstoff zusetzt, durch geringe Mengen rauchender Salpetersäure oder Schwefelsäure das Jod in Freiheit setzt und durch Schütteln von dem Schwefelkohlenstoff aufnehmen läßt. Letzterer wird mit Hilfe eines zweiten Scheidetrichters mit Wasser ausgewaschen und dann direkt mit $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung titriert. Oder man fälle in 20 ccm Lauge das Jod durch Kupfersulfat als Kupferjodür, wasche letzteres mit heißem Wasser aus und bestimme das Jod durch Zersetzen mit Eisenoxydammoniakalaun und Schwefelsäure.

Das bei der Umsetzung von Chilisalpeter mit Chlorkalium entstehende Abfallsalz (Chlornatrium) enthält noch etwa 1—3 Proz. unzersetztes Chlorkalium und geringe Mengen Kaliumnitrat (0,25—0,75 Proz.), die sich durch Waschen nicht mehr entfernen lassen. Das Kali wird auf gewöhnliche Weise mit Platinchlorid bestimmt. Zur Salpetersäurebestimmung werden 50 g des Abfallsalzes zu 500 ccm aufgelöst und 50 ccm der Lösung (= 5 g Salz) weiter verarbeitet.

C. Endprodukt (Kalisalpeter).

Der raffinierte Kalisalpeter soll bis auf einen kleinen Chlorgehalt frei von allen Beimengungen sein. Der Chlornatriumgehalt wird gewöhnlich mit 0,003 Proz. garantiert. Der Feuchtigkeitsgehalt soll nicht über 0,25 Proz. betragen.

Die Prüfung des Kalisalpeters geschieht in folgender Weise:

Feuchtigkeit. 10 g Salpeter werden 2 Stunden lang bei 120—130° getrocknet.

Chlor. 100 g Salpeter werden in Wasser gelöst, mit Silberlösung gefällt, und der Niederschlag durch Wägung bestimmt, oder man vergleicht die entstandene Trübung mit einer solchen, die in einer Lösung von bekanntem Chlornatriumgehalt durch Titration mit Silberlösung hervorgerufen wird, wozu sich besonders das Nephelometer von Richards (Chem. Ztg. **31**, 901; 1907) eignet.

Die Feststellung einer Verunreinigung durch unlösliche Bestandteile, Sulfate, Kalk, Magnesia und Natron (mit antimonsaurem Kali) wird in üblicher Weise ausgeführt. Man nehme nicht unter 100 g Salpeter zu jeder Bestimmung.

Ein etwaiger Gehalt an Perchlorat (Garantie von 0,1—0,5 g Höchstgehalt) wird nach einer bei der dem Chilisalpeter angegebenen Methoden festgestellt (s. S. 393).

Zur Prüfung auf Kaliumchlorat werden 10 g fein gepulverten Salpeters in einem Porzellantiegel, der durch kaltes Wasser gekühlt wird, mit 20—25 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure gerührt. Die Säure muß fortwährend vollständig farblos erscheinen und darf durchaus keine gelbe Färbung annehmen.

Jod. Die zuweilen in ganz geringen Mengen vorhandenen Jodverbindungen werden in England nach dem sogenannten Vapour test nachgewiesen. 3 g der zu prüfenden Substanz werden in ein trockenes, absolut sauberes Reagensglas von 14—15 mm lichtem Durchmesser und 135—140 mm Länge eingefüllt. Etwa an den Wänden haften bleibende Substanz muß mit Filtrierpapier möglichst entfernt werden. 40 mm über der Substanz befindet sich der untere Rand des befeuchteten Testpapiers. Das Glas wird durch einen durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Durch die Bohrung ist ein Glasstab geführt, an dessen Ende sich ein Häckchen aus Platindraht zur Aufnahme des Teststreifens befindet. Der Teststreifen ist 2 cm lang und 1 cm breit, die obere Hälfte desselben wird mit einer Lösung von 1 Teil Glycerin, chemisch rein, und

1 Teil Wasser befeuchtet. Das so vorgerichtete Testrohr wird bei 71—72° C in das Wasserbad eingesetzt. Die Temperatur muß während der ganzen Dauer des Versuchs auf der erwähnten Höhe gehalten werden. Der Versuch wird beendet, wenn die verlangte Testbeständigkeitsdauer erreicht, oder die charakteristische Färbung der Reaktion am Testpapier eingetreten ist, d. h. ein schwach gelber Streifen an der Grenze des trockenen und feuchten Teiles des Papiers. Bei längerem Stehenlassen des Testrohres im Wasserbad geht die schwach gelbe Farbe allmählich in braun bis tiefbraun über.

Zu bemerken ist noch, daß das Wasserbad bis fast unter dem Deckel mit Wasser gefüllt sein muß.

III. Pottasche.

A. Rohstoffe.

1. Chlorkalium.

(Siehe unter I., C., S. 621 ff.) Das aus Schlempekohle stammende Chlorkalium enthält noch größere Mengen von Sulfat und etwas Carbonat. Man bestimmt Kali, Chlor, Schwefelsäure und Alkalinität und berechnet daraus die einzelnen Bestandteile.

Auch bei dem aus Schlempekohle gewonnenen Sulfat, welches noch Chlorkalium, Kalium- und Natriumcarbonat enthält, werden die einzelnen Stoffe in gleicher Weise ermittelt, indem man Gesamtalkalinität, Schwefelsäure-, Chlor- und Kaligehalt feststellt, Chlor und Schwefelsäure als Chlorkalium und Kaliumsulfat berechnet und das in ihnen enthaltene Kali vom Gesamtkali in Abzug bringt, den Rest als Kaliumcarbonat und die Differenz zwischen der dem Kaliumcarbonat entsprechenden Alkalinität und der Gesamtalkalinität als Natriumcarbonat in Rechnung stellt.

2. Schlempekohle.

Bei der stark hygroskopischen Eigenschaft der Schlempekohle ist zum Zerreiben der Probe eine angewärmte Reibschale zu verwenden.

F e u c h t i g k e i t. Man füllt etwa 6—10 g der gepulverten Probe in ein vorher gewogenes Filtertrockenglas, verschließt dasselbe, wägt genau aus und trocknet bei 140° C bis zur Gewichtskonstanz.

U n l ö s l i c h e s. Zur Bestimmung des in Wasser Unlöslichen und des unorganischen Auslaugerückstandes wägt man 20 g der gepulverten Substanz auf einem Uhrglase schnell, aber genau ab, schüttet dieselbe vorsichtig in ein großes Becherglas oder eine tiefe Porzellanschale, worin etwa 150 ccm heißes Wasser befindlich, kocht auf und erhitzt unter häufigem Umschwenken noch 15 Minuten lang. Die entstandene Lösung filtriert man heiß durch ein vorher bei 130° C getrocknetes und gewogenes Filter in einen 500-ccm-Kolben, gibt nochmals etwa 120 ccm

kochendheißes Wasser auf den Rückstand, kocht auf, gießt die Lösung ab, spült den Rückstand auf das Filter, wäscht ihn mit kochendem Wasser bis nahe zur Marke, bzw. bis das Filtrat anfängt, trübe zu laufen, aus, trocknet Filter mit Rückstand bei 120° C, bringt heiß in den Filtertrockner, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Das Mehrgewicht ist das gesamte in Wasser Unlösliche. Nachdem es gewogen, wird es vom Filter losgelöst, auf einer Seite einer großen Platinschale bis zur völligen Veraschung der kohligen Bestandteile mäßig geglüht und das Filter auf der anderen Seite der Schale für sich verascht. Der in der Schale verbliebene Glührückstand ist der unorganische Auslaugerückstand (Unorganisches), der Glühverlust das Organische.

Das erkaltete Filtrat (die Schlempekohlelösung) wird mit destilliertem Wasser genau zur Marke (500 ccm) aufgefüllt und dient, gut gemischt, zu allen weiteren Bestimmungen.

Alkalisalze. In vier mit kleinen Glasstäbchen versehenen und mit denselben gewogenen Porzellanschälchen werden je 25 ccm der vorstehenden Lösung (entsprechend je 1 g Schlempekohle) abgemessen, auf dem Wasserbade eingedampft und zuletzt mit den Glasstäbchen zur Trockne verrührt, schließlich noch einige Minuten unter Bedeckung mit einem vorher erwärmten Uhrglase über freier Flamme durchgeglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Das Mehrgewicht sind die gesamten Alkalisalze, deren Menge sich aus dem Durchschnitt der vier Bestimmungen ergibt. Die so erhaltenen Glührückstände werden weiter benutzt zur Ermittelung der Alkalinität, des Chlorkaliums und des Gesamtkaliums.

Alkalinität und Chlorkalium. Der Inhalt des einen Schälchens (entsprechend 1 g Schlempekohle) wird mit kaltem Wasser gelöst, in ein Becherglas gespült und mit Normal-Salpetersäure genau neutralisiert, unter Benutzung von Methylorange als Indikator. Die verbrauchten ccm multipliziert mit 6,91 ergeben die Prozente Alkalinität als K_2CO_3 berechnet.

Die neutralisierte Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt, um etwa auftretenden Cyanwasserstoff auszutreiben, und nach dem Erkalten unter Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromat-Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung titriert.

Die verbrauchten ccm Silberlösung multipliziert mit 0,7456 ergeben direkt die Prozente KCl, mit 0,691 multipliziert die diesen Prozenten KCl entsprechenden Prozente K_2CO_3.

Kaliumsulfat und Schwefelkalium. a) Gesamt-Kaliumsulfat (aus dem gesamten Schwefelgehalte). 25 ccm des unter „Unlösliches" erhaltenen Filtrats (1 g Schlempekohle) werden in einem Becherglase mit etwa 75 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von überschüssigem Bromwasser erhitzt und etwa $^1/_4$ Stunde lang im Kochen erhalten. Die Flüssigkeit muß dann noch überschüssiges Brom enthalten. Darauf wird mit Salzsäure übersättigt, so lange erhitzt, bis der Geruch nach Brom vollständig verschwunden ist, und Chlorbaryumlösung hinzugefügt, welche in einem Reagenzrohr vorher zum

Kochen erhitzt war. — Die erhaltenen mg $BaSO_4 \times 0{,}7465$ ergeben die Prozente K_2SO_4 (sämtliche Schwefelverbindungen als K_2SO_4 berechnet), die mg $BaSO_4 \times 0{,}592$ die diesem Gesamt-Kaliumsulfat entsprechende Menge K_2CO_3.

b) Kaliumsulfat. Aus 25 ccm der unter „Unlösliches" erhaltenen Lösung (entsprechend 1 g Schlempekohle) wird nach Ansäuern mit Salzsäure (ohne vorherigen Bromzusatz) die Schwefelsäure in bekannter Weise gefällt. — Die erhaltenen mg $BaSO_4 \times 0{,}7465$ geben die Prozente des als Sulfat in der Schlempekohle enthaltenen Kaliumsulfats, die mg $BaSO_4 \times 0{,}592$ die diesem K_2SO_4 entsprechende Menge K_2CO_3.

c) Berechnung des Schwefelkaliums. Zieht man von den nach a) erhaltenen mg $BaSO_4$ die nach b) erhaltenen mg $BaSO_4$ ab und multipliziert die Differenz mit 0,4724, so erhält man die Prozente K_2S, durch Multiplikation der Differenz mit 0,592 die diesem K_2S entsprechenden Prozente K_2CO_3.

Kaliumphosphat. In 250 ccm des nach „Unlösliches" erhaltenen Filtrats (= 10 g Schlempekohle) wird nach Übersättigen derselben mit Salpetersäure und Zusatz von etwa 10 g Ammoniumnitrat die Phosphorsäure mittels Zusatzes einer Lösung von molybdänsaurem Ammon ausgeschieden und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht. — Die erhaltenen mg $Mg_2P_2O_7 \times 0{,}1907$ ergeben die Prozente K_3PO_4, die Prozente $K_3PO_4 \times 0{,}9765$ die entsprechende Menge K_2CO_3.

Kaliumcarbonat. Der Glührückstand einer der unter „Alkalisalze" erwähnten Kalzinierschälchen (die Alkalisalze aus 1 g Schlempekohle enthaltend) wird mit heißem Wasser in einen 100-ccm-Kolben gespült, mit Salzsäure angesäuert und mit so viel Chlorbaryumlösung versetzt, daß noch ein geringer Überschuß von K_2SO_4 vorhanden ist, das Filtrat also sicher frei von Baryt ist. Nach Zusatz der Chlorbaryumlösung wird 5 Minuten im Kochen erhalten und mindestens 3 Stunden stehen gelassen, dann zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Vom Filtrat werden 20 ccm (= 0,2 g Schlempekohle) in einem Porzellanschälchen mit 10 ccm einer 10 proz. Platinchloridlösung wie bekannt eingedampft und weiter behandelt. Die gefundenen mg $K_2PtCl_6 \times 0{,}1416$ ergeben die Prozente Gesamt-K_2CO_3. Von diesen Prozenten Gesamt-K_2CO_3 werden die den Prozentgehalten an KCl, Gesamt-K_2SO_4 und K_3PO_4 entsprechenden Mengen K_2CO_3 abgezogen. Der Rest ist der Prozentgehalt K_2CO_3, welcher in der Schlempekohle enthalten ist.

Berechnung des Natriumcarbonats. Addiert man zu dem Prozentgehalt an K_2CO_3 den für KCl, Gesamt-K_2SO_4 (nicht $K_2SO_4 + K_2S$, da in den gewogenen kalzinierten Alkalisalzen das K_2S bereits als K_2SO_4 enthalten ist) und K_3PO_4 und zieht diese so erhaltene Summe (den Prozentgehalt an sämtlichen Kalisalzen) ab von dem unter „Alkalisalze" ermittelten Prozentgehalt an Alkalisalzen, so ergibt die Differenz (Alkalisalze — Kalisalze) den Prozentgehalt an Na_2CO_3.

B. Zwischenprodukte.

Karbonisierte Lauge.

Vgl. unter Soda S. 516.

C. End- und Nebenprodukte.

1. Reinere Pottasche (96—98 Proz.).

Die zu untersuchende Probe wird möglichst schnell in einer vollständig trockenen, am zweckmäßigsten eisernen Reibschale gleichmäßig gemischt bzw. zerrieben, in trockene Gläser gefüllt und sofort fest verschlossen. Korkstopfen werden am besten durch heißes Paraffin luftdicht gemacht, da selbst unter Lackverschluß die Muster nach längerer Zeit etwas Feuchtigkeit anziehen.

Feuchtigkeit. Man erhitze 10 g der Probe in einem Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz.

Unlösliches (in Wasser). 10 g Pottasche werden in einem Becherglase gelöst und erwärmt, das Unlösliche auf einem kleinen Filter abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, eingeäschert und gewogen. Man kann auch das Unlösliche auf einem gewogenen Filter sammeln und bei 100° trocknen.

Chlorkalium. Zur Chlorbestimmung werden 2 g, bei sehr reiner Pottasche 10 g, in einem Becherglase vorsichtig mit Salpetersäure unter Zufügung eines Tropfens Methylorangelösung neutralisiert und mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung (Kaliumchromat als Indikator) titriert. Der Umschlag ist nur dann scharf, wenn die zu titrierende Lösung eher eine Spur alkalisch als sauer erscheint. Der richtige Punkt wird nach einiger Übung leicht getroffen.

Kaliumsulfat. 10 g Pottasche werden in Salzsäure gelöst, filtriert, zum Sieden erhitzt und in bekannter Weise mit Chlorbaryum weiter behandelt.

Kaliumsilikat. 5 g der Probe werden in Wasser gelöst und filtriert, das Filtrat mit Salzsäure sauer gemacht und in einer Platinschale zur staubigen Trockne eingedampft und zerrieben. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und erwärmt, dann mit Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltriert und wie bekannt bestimmt.

Gesamtalkalinität. 5 g Pottasche werden genau abgewogen, in einem 500-ccm-Kolben gelöst und bis zur Marke aufgefüllt. 25 ccm = 0,25 g werden nun mit $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure unter Zusatz von 2 Tropfen Methylorangelösung (1 g Methylorange auf 1 l Wasser) in der Kälte titriert. Man kann den Punkt der Sättigung sehr scharf treffen, wenn man beim tropfenweisen Zusetzen der Schwefelsäure das eben beginnende Übergehen der gelben Lösung in ein etwas lebhafteres Rosa als Endpunkt der Reaktion ansieht. Die Titerschwefelsäure wird genau mit chemisch reiner Pottasche, welche völlig entwässert war, in derselben Weise eingestellt.

Natriumcarbonat. Die Bestimmung des Natriumcarbonatgehalts der Pottasche wird in der Weise ausgeführt, daß man die Carbonate durch Eindampfen mit Salzsäure mittels Chlorbaryum in die entsprechenden Chloride überführt und in diesen den Chlornatriumgehalt nach der auf S. 622 gegebenen Vorschrift festgestellt.

Fresenius hat gelegentlich einer Untersuchung der vom Salzbergwerk Neustaßfurt fabrizierten Pottasche (96—98 Proz. mit 0,11 Proz. Na_2CO_3) auf Natriumcarbonat folgende Wege eingeschlagen:

a) 50 ccm Pottaschelösung, entsprechend 1 g Substanz, wurden mit Salzsäure angesäuert und die vorhandene Schwefelsäure mit einer berechneten Menge Chlorbaryum ausgefällt. Das Baryumsulfat wurde abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft. Die Chloralkalien wurden nach schwachem Glühen gewogen. Hierauf wurde das Kali in bekannter Weise mit Platinchlorid abgeschieden, das Kaliumplatinchlorid abfiltriert und ausgewaschen, das erhaltene Filtrat samt Waschflüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand im Wasserstoffstrome gelinde geglüht und mit Wasser ausgezogen. Die erhaltene Lösung wurde mit etwas Platinchlorid versetzt und noch eine kleine Menge Kaliumplatinchlorid abgeschieden. Filtrat und Waschwasser wurden wieder verdampft, der Rückstand reduziert, mit Wasser ausgezogen, die Lösung in einem Platinschälchen verdampft und das Chlornatrium nach schwachem Glühen gewogen. Dasselbe erwies sich als frei von Baryt. Die Reinheit der benutzten Reagenzien wurde durch einen blinden Versuch bestätigt.

b) 10 g Pottasche wurden in Wasser gelöst, mit einer berechneten Menge chemisch reiner Weinsteinsäure neutralisiert und hierauf nochmals die gleiche Menge Weinsteinsäure unter Umrühren hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde der abgeschiedene Weinstein abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser vollständig ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden auf ein kleines Volumen eingedampft, der sich hierbei abscheidende Weinstein wurde nach kurzem Stehen abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und das erhaltene Filtrat in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde gelinde geglüht, in Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, die Schwefelsäure vorsichtig mit Chlorbaryum ausgefällt und der überschüssige Baryt mit kohlensaurem Ammon entfernt. Filtrat samt Waschwasser wurden in einer Platinschale verdampft, der Rückstand schwach geglüht, in Wasser gelöst, mit Platinchlorid das Kali abgeschieden und im Filtrat das Natron wie bei Methode a) bestimmt.

Bei Berechnung der Analyse wird so verfahren, daß die vorhandene Schwefelsäure, Kieselsäure und das Chlor an Kali bzw. Kalium gebunden werden, und vorhandenes Natron als Natriumcarbonat berechnet wird. Die dem gefundenen Natriumcarbonat und Kaliumsilikat äquivalente Menge Kaliumcarbonat wird von der Gesamtalkalinität abgezogen und der Rest derselben als Kaliumcarbonat in Rechnung gestellt.

In der Fabrikpraxis wird (zur Kontrolle des Betriebes) bei Feststellung der Alkalinität einer Pottasche direkt eine Menge von 2,5 g mit

Schwefelsäure titriert. Man zieht überhaupt, wenn man an schnelles und dabei genaues Wägen gewöhnt ist, vor, lieber zu jeder einzelnen Bestimmung die erforderliche Menge Substanz abzuwägen, als daß man bestimmte Mengen auf ein bestimmtes Volumen bringt und davon die erforderliche Menge abmißt; man hat dabei auch den Vorteil, sich die für schnelles Arbeiten geeignetste Konzentration der Lösungen usw. selbst wählen zu können.

2. Unreinere, Melassen- oder Schlempekohlenpottasche.

Diese Pottaschen enthalten außer den vorstehend angeführten Bestandteilen, welche auch hier in derselben Weise bestimmt werden, in der Regel noch Kaliumphosphat, welch letzteres dann immer auf den Ursprung der betreffenden Pottasche schließen läßt. Ferner kommen vor: Kaliumhydroxyd (Ätzkali), verschiedene Schwefel- und Cyanverbindungen.

Phosphorsäure. 5 g der Probe werden in Salpetersäure gelöst, filtriert und erwärmt, dann mit Ammoniummolybdat ausgefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und mit Magnesiamixtur in bekannter Weise ausgefällt, geglüht und gewogen.

Über Feststellung von Kaliumhydroxyd, Schwefel- und Cyanverbindungen siehe unter Schlempekohle und Rohsodalaugen.

3. Hydratisierte Pottasche.

Die Untersuchung derselben erfolgt in gleicher Weise wie die der reineren Pottasche.

Verflüssigte und komprimierte Gase.[1]

Von

Privatdozent Dr. E. Berl in Zürich.

1. Allgemeine Vorschriften. (Chem. Ind. 27, 689; 1904.)

Folgende Gase kommen im verflüssigten oder komprimierten Zustand in den Handel: Kohlendioxyd, Ammoniak, Chlor, wasserfreie schweflige Säure, Phosgen (Chlorkohlenoxyd), Stickoxydul, Acetylen, Grubengas, Leuchtgas (auch Fettgas), Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Luft. Diese Gase müssen in Behältern aus Schweißeisen, Flußeisen (Flußstahl) oder Formflußeisen (Stahlformguß) oder Gußstahl befördert und aufbewahrt werden. Phosgen und verdichtete Gase, deren Druck 20 Atm. nicht übersteigt, dürfen mit Ausnahme des Acetylens auch in kupfernen Behältern, verflüssigte Luft nur in nicht gasdicht verschlossenen Behältern aus beliebigem Material befördert und aufbewahrt werden.

Die Behälterflaschen müssen mit einer fest aufschraubbaren Kappe zum Schutze der Absperrventile und mit einer das Rollen verhindernden

Eigenschaften und Transportbedingungen

Gas, verflüssigt oder komprimiert	Spez. Gewicht			Dampfdruck Atmosph.			Siedepunkt bei 760 mm	Schmelzpunkt	Kritische Temperatur
	0°	15°	30°	0°	15°	30°	°C	°C	°C
SO_2	1.4350	1.3964	1.3556	1.53	2.72	4.52	— 10.08	— 76	155 4
NH_3	0.6341	0.6138	0.5918	4.19	7.14	11.45	— 38.5	— 75	130
Cl_2	1.4685	1.4257	1.3799	3.66	5.75	8.75	— 33.6	— 102	146
CO_2	0.947	0.864	0.732	36.1	52.16	73.8	— 78.2	— 56.6	31.1
N_2O	0.937	0.870	—	36.1	49.8	68.0	— 87.9	— 102.3	35.4
$COCl_2$	1.432	—	—	—	—	—	+ 8.2	—	—
H_2	—	—	—	—	—	—	— 252	—	— 234.5
O_2	—	—	—	—	—	—	— 183	—	— 118

[1]) Zusammenfassende Darstellungen: Teichmann, Komprimierte und verflüssigte Gase. Halle 1908. Urban, Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase. Halle 1909.

Vorrichtung versehen sein. Flaschen für Phosgen dürfen anstatt mit Ventilen mit eingeschraubten Stopfen versehen werden. An Flaschen für Ammoniak dürfen nur Ventile aus Schmiedeeisen oder Stahl angebracht, an Flaschen für Acetylen überall da, wo eine Berührung mit Acetylen in Frage kommt, dürfen Kupfer oder kupferhaltige Legierungen nicht verwendet werden. Bei Flaschen für Sauerstoff und anderen oxydierend wirkenden Gasen, z. B. Stickoxydul, müssen Armaturteile, Dichtung und Schmiermittel frei von Fett, Öl und Schwefel sein.

Die Behälter oder deren Absperrventile sowie die Abfüllbehälter in den Fabriken zur Herstellung verflüssigter oder verdichteter Gase müssen mit Normalgewinde versehen sein, welches so beschaffen ist, daß Verwechselungen der Flaschen bei der Füllung ausgeschlossen sind. Das Anschlußgewinde für Behälter oder deren Absperrventile für brennbare Gase wie Wasserstoff, Leuchtgas, Methan und Acetylen ist als Linksgewinde auszuführen. Die Behälter für die übrigen Gase müssen Rechtsgewinde haben, für Kohlensäureflaschen das übliche Normalgewinde. Chlor- und Phosgenflaschen müssen einen anderen Gewindedurchmesser erhalten.

Behälter für verdichtetes gelöstes Acetylen müssen ganz mit einer zur Aufsaugung des Lösungsmittels geeigneten Masse gefüllt werden. Die Lösungsmittel dürfen nur in solcher Menge in die Flasche eingefüllt werden, daß die aufsaugende Masse nicht tropft. Vor der Füllung mit Acetylen ist die Luft zu verdrängen. Die Lösungen dürfen nur so viel Acetylen enthalten, wie einem Überdruck von 10 Atmosphären entspricht (s. a. Bd. II. „Calciumcarbid und Acetylen"). Verdichteter Sauerstoff darf höchstens mit 4 Volumprozenten Wasserstoff, verdichteter Wasserstoff mit höchstens 2 Volumprozenten Sauerstoff verunreinigt in den Handel gebracht werden. Sauerstoff, Wasserstoff und Leuchtgas dürfen auf höchstens 200 Atmosphären komprimiert verwendet werden.

verflüssigter und komprimierter Gase.

Kritischer Druck Atmosph.	Dichte bei 0° und 760 mm gasförmig Luft = 1	Litergewicht bei 0° und 760 mm	1 kg verflüssigt gibt Gas bei 0° und 760 mm Liter	Transportbedingungen für deutsche Eisenbahnen: Amtlicher Prüfungsdruck Atmosph.	Erforderlicher Gefäßraum für 1 kg Füllung Liter	Wiederholung der Druckprüfung verlangt in Jahren
78.9	2.264	2.9266	345	12	0.8	2
115	0.597	0.7719	1290	30	1.86	4
93.5	2.490	3.2191	310.5	22	0.8	2
73.0	1.5291	1.9768	508.9	190	1.34	4
75	1.5298	1.9777	506	180	1.34	4
—	—	—	—	30	0.8	2
20	0.0696	0.08998	—	Das $1^1/_2$ fache des Füllungsdruckes	—	4
50	1.1055	1.4292	—			4

Die mit verflüssigten oder verdichteten Gasen gefüllten Flaschen dürfen nicht geworfen werden und sind gegen Umfallen, Abrollen vom Stapel und ähnliche Erschütterungen zu schützen. Gefüllte Flaschen

dürfen weder der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen oder anderer Wärmequellen, noch einer Lufttemperatur von mehr als 40° C ausgesetzt werden.

2. Probenahme.

Für die Entnahme der Gasproben aus den Flaschen empfiehlt es sich, diese in den meisten Fällen horizontal zu legen. Die mit flüssigem Inhalt gefüllten Flaschen besitzen bei erfolgter Gasentnahme einen oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Gasraum, dessen Gaszusammensetzung der Durchschnittzusammensetzung des Flascheninhaltes nicht entspricht. So ergibt sich z. B. bei der Analyse von flüssiger Kohlensäure bei starker Verunreinigung mit Luft nach Werder (Chem.-Ztg. **30**, 1021; 1906), Woy (Chem. Zentralbl. **1904**, II; 1072) und Wentzki (ebenda S. 1763) eine wesentliche Differenz in den gefundenen Kohlendioxydgehalten bei Probenahme aus stehender oder liegender Flasche. Werder (l. c.) findet bei schlechter Kohlensäure und Probenahme a) aus stehender Flasche 72 Proz. CO_2, b) aus liegender Flasche 94 Proz. CO_2; bei guter Kohlensäure a) 92 Proz., b) 98,8 Proz.; bei sehr guter Kohlensäure a) 99 Proz., b) 99,85 Proz. Die Analyse bei teilweiser Entleerung der Flasche läßt nicht auf den Durchschnittswert der Füllung zurückschließen. Nach Woy (l. c.) ergab die Analyse des letzten Drittels einer Kohlensäureflasche mit durchschnittlich 4—5 Proz. in Kalilauge unabsorbierbaren Gasen eine Gaszusammensetzung von über 99 Proz. CO_2. Bei unter hohem Druck stehenden komprimierten oder verflüssigten Gasen empfiehlt sich die Probenahme mit eingeschaltetem Reduzierventil. Um daraus alle Luft zu entfernen, muß vor dem Auffangen des Gases dieses in schnellem Strome das Reduzierventil mindestens 10—15 Minuten lang durchströmen. Um ein Zertrümmern der Analysenapparate zu verhindern, schaltet man eine Sicherheitsflasche mit Quecksilber gefüllt ein, deren Anwendung auch von Thiele und Deckert (Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 737; 1907) empfohlen wird. In die Gasleitung von der Bombe zum Analyseapparat fügt man ein T-Stück ein, dessen nach unten führendes Glasrohr in Quecksilber taucht. Steigt der Druck in der Leitung über den Betrag der dem eingetauchten Glasrohr entsprechenden Quecksilbersäule, so entweicht das überschüssige Gas durch das Quecksilber in die Luft.

Zur Probenahme für verflüssigte Gase bedient man sich in vielen Fällen mit großem Vorteile der Pipette von Bunte und Eitner Fig. 158 und 159. (Journ. f. Gasbel. 40, 174; 1897.) An die horizontal oder schräg gelegte Flasche wird an den seitlichen Stutzen durch eine Überwurfmutter ein dünnes Messingrohr angeschraubt. Am anderen Ende desselben sitzt ein Messingscheibchen *M* (Fig. 159) mit Leder- oder Gummiring *G*. Zur festen Verbindung des Messingrohres mit der Pipette ist am Eintrittsrohr der letzteren ein eben abgeschliffener Glaswulst *W* angebracht, welcher durch eine abnehmbare Zwinge mit Flügel-

schrauben gegen die Leder- resp. Gummischeibe an der Messingplatte gepresst werden kann. Urban (l. c.) schiebt zwischen Wulst *W* und Zwinge Leder- oder Gummischeiben *L* ein. Die Pipette faßt ca. 70 ccm und ist durch zwei gut eingeschliffene, nicht allzu konische Hähne (die weniger leicht aus ihren Bohrungen herausgepreßt werden) verschließbar. Speziell für die Entnahme von flüssigem Ammoniak empfiehlt Urban (l. c.) Rizinusöl als Schmiermittel für die Glasröhre.

Ist die auf der Analysenwage genau gewogene Pipette in der angegebenen Weise befestigt, so öffnet man zunächst beide Hähne derselben und läßt etwas Gas in die Pipette eintreten, um die Luft zu verdrängen. Hierauf schließt man den äußeren Hahn und drückt durch

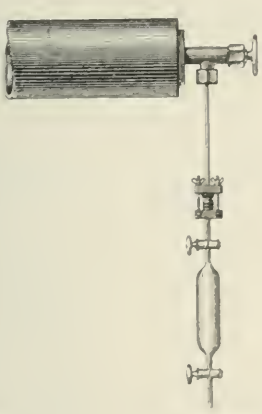


Fig. 158.

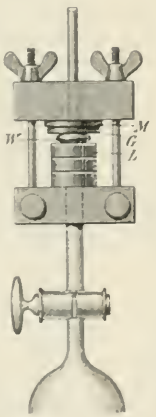


Fig. 159.

Öffnen des Ventils an der Bombe das verflüssigte Gas in die Pipette bis diese etwa zu $^2/_3$ gefüllt ist. Man zieht zweckmäßig Handschuhe an und bedient sich einer Schutzbrille, um gegen Verletzungen durch beim Lüften eines der Hähne herumspritzenden verflüssigten Gases geschützt zu sein. Nach beendeter Füllung schließt man das Bombenventil, dann den zweiten Pipettenhahn, nimmt die Pipette ab und ermittelt durch Wägen das Gewicht des eingefüllten verflüssigten Gases.

3. Gasmeßapparate.

Als Gasmeßapparate benutzt man die im Abschnitte „Technische Gasanalyse" beschriebenen Vorrichtungen, von denen besonders die Bunte-Bürette, Orsat-Apparate und Hempel-Apparate in Betracht kommen. Speziell für die Untersuchung von Chlor verwendet man die abgeänderte „Winklersche Bürette" (Winkler, Techn. Gasanalyse, S. 110). Fig. 153 (S. 583), welche unten durch einen Dreiweghahn, oben durch einen einfachen Glashahn

abgeschlossen ist, wobei der Raum zwischen den Hähnen in 100 Teile (annähernd Kubikzentimeter) geteilt wird, deren wahrer Wert durch Auswägen (s. S. 55 ff.) ermittelt werden muß. Für die Untersuchung der flüssigen Kohlensäure (s. d.) verwenden Lange und Zahn (Chem. Ind. **19**, 533; 1900) eine zweckmäßig umgestaltete Winkler-sche Gasbürette (s. später).

Als Sperrflüssigkeit kommen Wasser und gesättigte Salzlösungen in Betracht (über den Fehler durch Luftgehalt und Löslichkeit s. S. 238), für genauere Analysen Quecksilber, dort wo kein chemischer Angriff zu befürchten ist. Für Chlor gibt es zur Zeit noch keine brauchbare Sperrflüssigkeit.

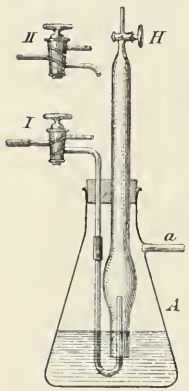


Fig. 160.

Zur Ermittlung von Gasbestandteilen, welche in dem Absorptionsmittel für das zu untersuchende Gas nicht absorbierbar sind, empfiehlt Treadwell (Quant. Analyse 4. Aufl., S. 606) folgenden zweckmäßigen Apparat.

Der ca. 1½ l fassende dickwandige Kolben *A* (Fig. 160) wird mit ca. 500 ccm des absorbierenden Reagens beschickt und die Absorptionsröhre mit Hahn *H* luftdicht darin befestigt. Man füllt durch Saugen bei *H* das Absorptionsrohr ganz mit der Absorptionsflüssigkeit an, worauf *H* geschlossen wird. Der Greiner-Friedrichs sche Patenthahn wird nun in Stellung II gedreht und durch Saugen an der linken Ansatzröhre das Einleitungsrohr bis zur Hahnbohrung mit Absorptionsflüssigkeit gefüllt. Man dreht nun den Hahn in die Stellung I, leitet aus der Bombe Gas bis zur vollständigen Verdrängung der Luft ein, gibt dem Hahn nun die Stellung II, worauf das Gas in die Absorptionsröhre eintritt. Die nicht absorbierbaren Gasbestandteile sammeln sich bei *H* an. Man leitet so lange Gas in den Apparat ein, bis man ca. 70—80 ccm unabsorbierbares Gas erhält, das man z. B. in die Hempel sche Gasbürette übertreibt und nach den früher angegebenen Methoden analysiert.

Einen ähnlichen Apparat (Fig. 161) beschreiben Thiele und Deckert (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 737; 1907).

Sammel- und Eintrittsröhre werden mit der Absorptionsflüssigkeit bis zum T-Stück vollgesaugt, der Apparat gewogen und mit der Bombe unter Zwischenschaltung des S. 640 beschriebenen Quecksilbersicherheitsventiles verbunden. Zunächst wird bei geöffnetem oberen Quetschhahn das Gas durchgeleitet, um alle Luft zu entfernen, der obere Quetschhahn geschlossen, der untere geöffnet und Gas in das Absorptionsrohr eintreten gelassen. Nachdem ein genügendes Volumen nicht absorbierbaren Gases angesammelt ist, wird die Verbindung mit der Bombe unterbrochen und der Apparat gewogen.

Hartwig Franzen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 395; 1908) leitet die Gase in eine durch zwei Glashähne abgeschlossene und

anfänglich mit dem Absorptionsmittel ganz gefüllte Pipette ein. Man verdrängt einen Teil des Absorptionsmittels, schüttelt zur Absorption, ersetzt den absorbierten Anteil durch Einströmenlassen neuen Gases und wiederholt unter zeitweisem Ersatz des Absorptionsmittels wie bei der Manipulation mit der Bunte-Bürette (S. 250), bis man eine zur Analyse genügende Menge nicht absorbierbaren Fremdgases angesammelt hat.

Stock und Nielsen (Ber. **39**, 3389; 1906) schmelzen zur Ermittlung kleiner nicht absorbierbarer Gasreste an eine Hempelsche Gaspipette eine Meßpipette von 1 ccm Inhalt an, die mit einem kapillar gebohrten Hahn in Verbindung steht. Man entfernt das absorbierbare Gas durch Schütteln mit der Absorptionsflüssigkeit in der Gaspipette, läßt den Gasrest dann in die 1 ccm Meßpipette übertreten und mißt ihn dort ab.

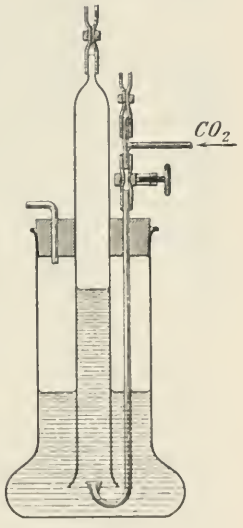


Fig. 161.

4. Analyse der einzelnen Gasarten.

a) Verflüssigtes Schwefeldioxyd.

Über die Darstellung von flüssiger schwefliger Säure vgl. man Lunge, Sodaindustrie, 3. Aufl., Bd. I, S. 327, Teichmann, Komprimierte und verflüssigte Gase S. 58 und Harpf, Flüssiges Schwefeldioxyd, 1900.

Als wesentlichste Verunreinigungen kommen in Betracht: Wasser, Schwefelsäure, Schmieröl, Luft, zuweilen auch Kohlendioxyd.

Zur Untersuchung auf Wasser, Schwefelsäure und Schmieröl entnimmt man eine größere gewogene Probe der verflüssigten schwefligen Säure mittels der Pipette von Bunte und Eitner (S. 640). Man stellt die Pipette aufrecht in ein größeres Glas, verbindet mit zwei gewogenen Röhren, die mit neutralem Chlorcalcium gefüllt sind und läßt nun durch Öffnen des den Absorptionsröhren zugewendeten Hahnes das Schwefeldioxyd verdunsten. Wenn die größte Menge abgedunstet ist, dann legt man die Pipette horizontal in ein Luftbad, erwärmt auf 70° und führt die letzten Reste flüchtiger Stoffe durch einen sorgfältig getrockneten Luftstrom durch die Vorlagen. Die Gewichtszunahme entspricht dem Wassergehalte, dessen Ermittlung besonders dann wichtig ist, wenn die schweflige Säure für Eismaschinen verwendet werden soll. Wasserhaltiges Produkt greift nach Lange (Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 275, 300, 595; 1899) besonders bei Temperaturen über 70° die Stahlventile der Kompressoren unter Bildung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Eisen an.

Im nichtflüchtigen Rückstande in der Bunte-Eitnerschen Pipette befinden sich Schwefelsäure und Schmieröl. Zur Bestimmung der Schwefelsäure spült man die Pipette mit destilliertem Wasser aus, erwärmt zur Entfernung der letzten Spuren von schwefliger Säure und titriert mit Lauge und Methylorange die Schwefelsäure. Das Schmieröl wird durch Extrahieren mit Äther aus dem Rückstande gewonnen und nach dem Filtrieren und Trocknen bei 100° gewogen.

Luftgehalt wird mittels des Apparates von Treadwell (S. 642) oder Thiele und Deckert (ebenda) ermittelt und durch Gasanalyse nach bekannten Methoden identifiziert. Der unabsorbierbare Gasrest kann auch einen großen Teil des vorhandenen Kohlendioxyds enthalten. Zu dessen genauerer Ermittelung saugt man das zu untersuchende Gas nach Urban (l. c. S. 31) durch Waschflaschen, welche mit durch Schwefelsäure angesäuerter Kaliumbichromatlösung gefüllt sind. Schwefeldioxyd wird hier oxydiert und zurückgehalten, Kohlendioxyd und Luft entweichen, werden durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet und das Kohlendioxyd in einem gewogenen Kaliapparat oder Natronkalkrohr absorbiert.

Bei verflüssigter schwefliger Säure, welche in der Nahrungsmittelindustrie, z. B. der Saturation von Zuckersäften, Anwendung findet, wird eine qualitative Untersuchung auf Arsen zuweilen gefordert. Nach Urban kocht man den Verdunstungsrückstand mit Schwefelsäure, bis alles Schwefeldioxyd vertrieben ist, und prüft die Flüssigkeit im Marshschen Apparat.

Zur direkten Gehaltsbestimmung füllt man eine Bunte-Bürette (S. 248) oder abgeänderte Winklersche Bürette (S. 583) mit dem zu untersuchenden Gase, läßt eine gemessene Menge $^1/_{10}$N.-Jodlösung eintreten, schüttelt bis zur vollständigen Oxydation, läßt den Inhalt in einem Erlenmeyer-Kolben laufen, spült mehrmals mit destilliertem Wasser nach und titriert den Überschuß an Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung zurück. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung entspricht 1,0946 ccm trockenem SO_2 bei 0° und 760 mm.

b) Verflüssigtes Ammoniak.

Als Verunreinigungen kommen nach Lange und Hertz (Zeitschr. f. angew. Chem. **10**, 224; 1897) im verflüssigten Ammoniak gelöst vor: Wasser, Pyridin und seine Homologen, Benzol, Acetonitril, Äthylalkohol, Naphtalin, Ammoncarbonat und Pyrrol. Maschinenöl vom Kompressor herrührend, ist mechanisch beigemischt. Zur Ermittlung des nach dem Verdunsten des Ammoniaks verbleibenden Rückstandes bedienen sich Lange und Hertz (l. c.) folgender einfachen Methode, welche in den meisten Fällen als einzige Wertbestimmungsmethode verwendet wird, da nur in seltenen Fällen die Zusammensetzung des Verdunstungsrückstandes ermittelt zu werden braucht. An ein Glasrohr von 30—40 mm lichter Weite ist ein enges, mindestens 1.1 ccm fassendes Rohr von etwa 5 mm lichter Weite

angeschmolzen (Fig. 162). Das Rohr faßt im ganzen etwa 100 ccm, bis zu einer Marke 49 ccm entspr. 33,3 g flüssigem Ammoniak; für den unteren engen Teil sind 1,1 ccm in 15 Teile geteilt, so daß jeder Teil 0,2 Proz. anzeigt. Hierbei ist das spezifische Gewicht des flüssigen Ammoniak bei — 38° mit 0,68 und das des Rückstandes mit 0,9 berücksichtigt. Um dem Ganzen eine handliche Form zu geben, ist unten ein Stück Glasstab angeschmolzen, damit man das Röhrchen auf einen Holzfuß oder in die Ventilkappe der Flasche aufsetzen kann.

Zur Probeentnahme legt man die Flasche horizontal und schraubt an das Ventil ein Stahlröhrchen an. Man öffnet nun das Ventil, läßt flüssiges Ammoniak in das Glas bis zur Marke laufen, was in ca. 1 Minute geschehen sein soll. Das Probeglas wird nun mit einem mit einer Kerbe versehenen Korkstopfen verschlossen und der Inhalt der freiwilligen Verdunstung überlassen, welche nach etwa 3 Stunden beendet ist. Wenn die entstandene Eisschicht abgetaut ist und aus dem engen Rohr keine Gasblasen mehr aufsteigen, dann wird die Menge des Rückstandes am unteren Rohr abgelesen. Jeder Teilstrich zeigt 0,2 Proz. an. Die Methode gibt etwas zu hohe Resultate. Bei der Probenahme verdampft etwas Ammoniak, so daß die Verunreinigungen sich anreichern; des ferneren bleibt bei stark wasserhaltigem Ammoniak Ammoniak im Rückstande gelöst. Kompensiert werden diese Fehler zum Teil dadurch, daß beim Verdunsten des Ammoniaks ein Teil der Verunreinigungen verflüchtigt wird.

Fig. 162.

Ammoniak- und Pyridinbestimmung. Nach Urban (Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase S. 8) kann man nach Entnahme von flüssigem Ammoniak mittels der Pipette von Bunte und Eitner (S. 640) eine direkte Bestimmung des Ammoniaks und des Pyridins vornehmen. An die mit flüssigem Ammoniak teilweise gefüllte Pipette schaltet man zwei mit Normalschwefelsäure gefüllte Peligotrohre (s. S. 380) und läßt nun durch Öffnung des Zwischenhahnes der Pipette Ammoniak durch die Vorlagen streichen, wo es von der im Überschuß angewendeten Schwefelsäure absorbiert wird. Um die letzten Reste des gasförmigen und im Rückstande gelösten Ammoniaks in die Vorlagen überzutreiben, leitet man gegen das Ende der Operation einen Luftstrom durch das System. Man bringt nun die Schwefelsäure auf 1000 ccm und bestimmt in einem aliquoten Teil Ammoniak und Pyridin. Man mißt zu diesem Zwecke so viel von der sauren Flüssigkeit ab, daß 1,7 bis 2 g Ammoniak zur Bestimmung kommen, verdünnt mit Wasser und titriert mit Normalnatronlauge und Methylorange, bis die Farbe eben rein gelb geworden ist. Die jetzt ca. 250 ccm betragende Flüssigkeitsmenge wird in einen Destillierkolben mit Kühler ½ Stunde lang destilliert, wobei das abwärts geführte Ende des Kühlrohres in 30 ccm Wasser taucht. Sämtliches Pyridin und Acetonitril sowie etwas Ammoniak sind nun im Destillat (A).

Man gibt zum Destillat einige Tropfen Phenolphtalein und titriert scharf mit $^1/_1$ N-Salzsäure das Ammoniak, wobei Pyridin sich völlig neutral gegen Phenolphtalein verhält. Nach vollständigem Erkalten des Destillierkolbens fügt man Lauge hinzu und destilliert das frei gemachte Ammoniak in vorgelegte Säure (S. 380). Der Überschuß der Säure wird zurücktitriert. Die jetzt verbrauchte Säure zuzüglich der bei der ersten Destillation angewendeten ergibt die Menge des Ammoniaks, wobei 1 ccm $^1/_1$ N.-Salzsäure = 0,01703 g Ammoniak.

Zum ersten Destillat (A) werden nach genauer Neutralisation des Ammoniaks einige Tropfen einer einprozentigen Lösung von Patentblau (V. N.) superfein (empfohlen von Milbauer und Stanek, Zeitschr. f. anal. Chem. **43**, 215; 1904) zugefügt und mit $^1/_5$ N.-Salzsäure titriert, bis die Farbe von reinem Blau in grünes Blau umschlägt.

Milbauer und Stanek (l.c.) empfehlen für die Pyridinbestimmung folgenden Arbeitsgang. Die nach der Verdampfung des flüssigen Ammoniaks in Schwefelsäure erhaltene Lösung wird fast bis zur Trockne verdampft, in einen Scheidetrichter gebracht, eine genügende Menge frisch bereiteter Natriumbicarbonatlösung und ein gleiches Volum Äther zugefügt und im Schüttelapparate 10—15 Minuten geschüttelt. Nach dem Abgießen der Ätherschicht wird frischer Äther zugefügt und ebenso lange geschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen der Pyridinbasen werden durch ein mit Äther befeuchtetes Filter filtriert, mit einigen Tropfen Patentblaulösung versetzt und mit einem Überschuß von $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure gründlich geschüttelt. Nach Zusatz von überschüssigem Chlornatrium wird mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge bis zum Eintritt der blauen Farbe zurücktitriert. Es empfiehlt sich, noch ein drittes Mal mit Äther auszuschütteln und sich durch Titration zu überzeugen, daß kein Pyridin mehr in der Lösung ist.

Über die Untersuchung des flüssigen Ammoniaks auf Bestandteile, welche von Säuren nicht absorbiert werden, vergl. man S. 642.

c) Verflüssigtes Chlor.

Im verflüssigten Chlor, welches fast ausschließlich aus Elektrolytchlor dargestellt wird, kommen als Verunreinigungen vor: Luft, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff.

Man füllt eine Bunte-Bürette oder besser eine abgeänderte Winklersche Bürette (S. 583) mit dem zu untersuchenden Chlorgase und ermittelt den Chlorgehalt nach der Kaliumjodidmethode (S. 582) oder der Arsenitmethode (S. 583) oder am raschesten nach der Quecksilbermethode (S. 584). Die Bestimmung von Chlorwasserstoff neben Chlor geschieht nach S. 578 oder S. 585, die von Kohlendioxyd neben Chlor nach S. 581. Sollen Chlor, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd nebeneinander bestimmt werden, dann absorbiert man das Chlor mit Quecksilber nach S. 584, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd mit Natronlauge nach S. 585, entleert die Bürette, trennt die Lauge vom Quecksilber und dem Kalomelschlamm, wäscht diesen und die Bürette

mehrfach mit Wasser und titriert das Chlorion in den vereinigten Auszügen nach Volhard. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lösung entspricht 2,224 ccm Chlorwasserstoffgas (bei 0° und 760 mm gemessen). Der in Kalilauge nicht absorbierte Gasrest wird am besten in den Apparaten von Treadwell oder Thiele und Deckert (S. 642) in größerer Menge gesammelt und nach den Vorschriften der technischen Gasanalyse untersucht. Er besteht aus Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff.

d) Verflüssigtes Kohlendioxyd.

Im verflüssigten Kohlendioxyd kommen Luft bzw. je nach der Darstellung wechselnde Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, ferner Kohlenoxyd, seltener Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und empyreumatische Stoffe vor. Die Prüfung auf die letztangeführten Stoffe sowie auf Wasser und Schmiermaterial (Glycerin, Vaselin, Schmieröl) wird bei dem jetzt in den Handel gebrachten verflüssigten Kohlendioxyd nach Thomas (Zeitschr. f. angew. Chem. **13**, 387; 1900) in den meisten Fällen unterbleiben können. Ergibt das verflüssigte Kohlendioxyd beim Verdunsten wäßriges Glycerin, so ist nach Teichmann (Komprimierte und verflüssigte Gase S. 143) Eisenbicarbonat nachweisbar, das dem Wasser, das mit dem betreffenden Kohlendioxyd imprägniert wird, einen unangenehmen Geschmack erteilt. Sehr verdünnte, angesäuerte Permanganatlösung sowie Jodlösung sollen beim Durchleiten des Kohlendioxyds nicht entfärbt werden. Eine Entfärbung würde auf Schwefeldioxyd oder empyreumatische Stoffe hindeuten. Letztere werden auch durch Bräunung von vorgelegter konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen.

Für die praktische Beurteilung der Güte einer flüssigen Kohlesäure des Handels genügt es meist vollständig, den Gehalt der Flüssigkeit an nicht durch Kalilauge absorbierbaren Gasen zu bestimmen. Eine Untersuchung auf die im Gasraume vorhandene Luft ist meist unnötig. Nur bei sehr genauen Untersuchungen einander sonst ganz gleicher Proben hat es einen Zweck, auch das im Gasraume befindliche Kohlendioxyd zu untersuchen. Für die Bestimmung des Luftgehaltes einer aus einer Flasche entnommenen Gasmenge genügt im allgemeinen je eine Untersuchung des im Gasraum vor und nach der Entnahme befindlichen Kohlendioxyds. Der Luftgehalt des entnommenen Gases berechnet sich annähernd als arithmetisches Mittel aus den beiden Untersuchungen, wenn die Kohlensäure nach der Entnahme nicht ganz luftfrei geworden ist.

Für die Bestimmung des Luftgehaltes kann man natürlich jeden gasanalytischen Apparat anwenden. Lange (Chem. Ind. **23**, 530; 1900) benutzt dazu eine von ihm mit O. Zahn hergestellte Abänderung der Winklerschen Gasbürette, die in Fig. 163 gezeigt und wie folgt beschrieben ist.

Das 100 ccm fassende Rohr *A* der Winklerschen Bürette hat oben eine 5 ccm fassende, in $^1/_{20}$ ccm geteilte Verjüngung. Es ist durch einen Schlauch mit dem Rohr *B* verbunden, eine Ablaßvorrichtung ist nicht vorhanden. Der auf das gebogene Rohr *c* geschobene Schlauch

ist unten mit einem Glasrohr verbunden, welches in ein etwa 250 ccm fassendes, an dem Stativ befestigtes Fläschchen *D* gesteckt ist. Zur Füllung des Apparates wird in *B* so viel Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,297 gebracht, daß *A* und *B* mehr als zur Hälfte gefüllt sind. Dann wird der Stopfen mit dem Glasrohre *e* und dem Schlauch auf *B* aufgesetzt und auf den Ansatz über dem Hahn *b* ein Schlauch gezogen,

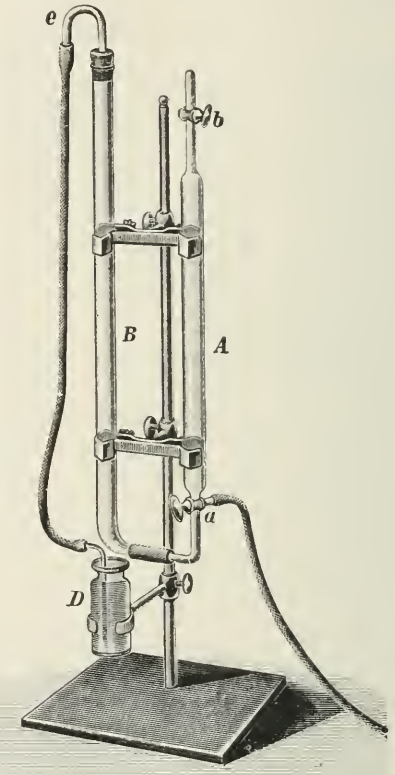


Fig. 163.

durch den man so lange durchbläst, bis das Niveau in *A* unter den Hahn *a* gesunken ist. Nun wird dieser geschlossen. Das Rohr *B* ist mit Kalilauge gefüllt und wird nach Öffnen von *a* in solcher Höhe am Stativ festgestellt, daß die gerade Durchbohrung von *a* vollständig mit Kalilauge gefüllt ist. Jetzt ist der Apparat zum Gebrauch fertig. Dreht man *a* um 90°, so kann man das zu untersuchende Gas einleiten; nach dem Schließen von *b* und der Umstellung von *a* fließt infolge der Absorption Kalilauge aus *D* nach *B* und *A*; nach Beendigung der Absorption und Öffnung von *b* fließt die Lauge wieder nach *D* zurück

und das Niveau in *a* stellt sich selbständig wieder ein, worauf dann der Apparat für eine neue Untersuchung bereit ist. Man kann über 400 Analysen ausführen, ohne eine Umfüllung mit Kalilauge vorzunehmen.

Die Untersuchung des Kohlendioxyds wird in folgender Weise ausgeführt. An die stehende Flasche wird ein mit Dichtung versehenes Anschlußstück fest angeschraubt und über dieses ein Schlauch gezogen. Man öffnet das Ventil der Flasche und reguliert so lange, bis man einen gleichmäßigen, nicht zu starken Kohlendioxydstrom erzielt hat (s. S. 640). Dann verbindet man den Schlauch mit dem Hahn *a*, der so gestellt ist, daß das Kohlendioxyd in *A* eintritt; durch den offenen Hahn *b* entweicht die Luft. Nach einer Minute ist das Rohr *A* mit Kohlendioxyd gefüllt; man kann auch so lange einleiten, bis man in der oberen Verjüngung von *A* die nadeligen Krystalle des Kaliumbicarbonats sieht. Dann wird *b* geschlossen, und nach Abnahme des Schlauches und dem dadurch bewirkten Druckausgleich mit der Luft wird *a* um 90° gedreht, so daß *A* und *B* miteinander kommunizieren. Die Kalilauge steigt sofort in *A* auf, und durch allmähliches Horizontalstellen bewirkt man eine raschere Absorption in *A*, ohne daß ein Vakuum eintritt. Zum Schluß bewegt man das Rohr auf und nieder, stellt es fest und schreitet zur Ablesung. Zu diesem Zwecke wird die Flasche *D* gehoben und ihr Niveau mit dem Niveau in *A* gleichgestellt. Es ist klar, daß man sich auch ein für allemal eine Korrektionstabelle aufstellen kann und dann nur direkt abzulesen braucht, ohne jedesmal die Flasche *D* bewegen zu müssen. Zwei aufeinander folgende Proben sollen keine größeren Unterschiede als 0,05 Volumprozente ergeben. Da der obere Teil des Rohres *A* in $^1/_{20}$ ccm geteilt ist, so kann man bis auf $^1/_{100}$ ccm schätzen und mit dieser Genauigkeit die Volumprozente Luft ablesen.

Die Berechnung geschieht wie folgt. 1 kg Kohlendioxyd entspreche bei der Versuchstemperatur A Litern. Dann nehmen die berechneten G_1 kg mit k_1 Volumprozenten Kohlendioxyd einen Raum von $G_1 \cdot A \cdot 0{,}01\ k_1$ ein; im ganzen sind vorhanden G kg oder G A Liter. Man findet also dies in der Gesamtmenge vorhandenen Volumprozente Kohlendioxyd nach folgendem Ansatz: $G\,A : 100 = (G_1\,A \cdot 0{,}01\ k_1 + G_2 \cdot A \cdot 0{,}01\ k_2) : x$

$$x = \frac{G_1\,k_1 + G_2\,k_2}{G}$$

oder, was für die Berechnung bequemer ist: die Gesamtmenge der in der untersuchten Kohlensäure vorhandenen Luft ergibt sich aus der Gleichung

$$y = \frac{G_1\,(100 - k_1) + G_2\,(100 - k_2}{G}.$$

Das heißt: Nachdem man die in der untersuchten Flasche vorhandenen Mengen flüssiger und gasförmiger Kohlensäure dem Gewicht nach berechnet hat, hat man die gefundenen Volumprozente Luft mit den entsprechenden Gewichten des flüssigen und gasförmigen Anteils

zu multiplizieren und die erhaltenen Zahlen zu addieren. Durch Division der Summe durch das Nettogewicht der Flasche erhält man direkt, ohne Zwischenglieder berechnen zu müssen, den wahren Luftgehalt der gesamten Kohlensäure in Volumprozenten. Über eine andere Ermittelung der mittleren Gaszusammensetzung vgl. man Thiele und Deckert (Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 737; 1907).

Werder (Chem.-Ztg. **30**, 1021; 1906) benützt zur Analyse von flüssigem Kohlendioxyd einen Orsat-Apparat mit Meßrohr von 200 ccm Inhalt und 3 Absorptionspipetten, die eine mit Kalilauge für Absorption des Kohlendioxyds, die zweite mit alkalischer Pyrogallollösung zur Absorption des Sauerstoffs, die dritte mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zur Absorption von Kohlenoxyd gefüllt. Je nach der Menge der Fremdgase wird das Meßrohr 10—20 mal gefüllt, das CO_2 absorbieren gelassen und der nicht absorbierte Rest auf O_2 und CO untersucht.

Als Normen für die Beurteilung des flüssigen Kohlendioxyds des Handels schlägt Werder vor:

1. Der Geruch sei rein, weder brenzlich noch stechend. 2. Der Geschmack sei rein säuerlich. 3. Der Gehalt an CO_2 aus der liegenden Flasche genommen, sei mindestens 98 Proz. 4. Der Gehalt an CO darf 0,5 Proz. nicht überschreiten. 5. Das Gas darf weder schweflige noch salpetrige Säure enthalten. 6. Nach $\frac{1}{4}$stündigem Durchleiten durch 100 ccm mit Schwefelsäure angesäuerter warmer $^1/_{100}$ N.-Permanganatlösung darf eine merkliche Entfärbung der letzteren nicht eintreten. 7. Das Gas darf nach $\frac{1}{4}$ stündigem Durchleiten durch 100 ccm, mit Salpetersäure angesäuerter $^1/_{100}$ N.-Silbernitratlösung in dieser keinen Niederschlag hervorrufen.

e) Verflüssigtes Stickoxydul.

Verflüssigtes Stickoxydul kommt nur in geringen Mengen hauptsächlich für medizinische Zwecke in den Handel. Die für diese Verwendung schädlichen Verunreinigungen wie Stickoxyd, Chlor, saure Gase und Ammoniak sollten bereits vor der Kompression durch Waschen mit Eisenvitriollösung, Kalilauge und schwacher Säure entfernt werden. Über die Analyse von Stickoxydul vergl. man S. 417, über das Verhalten beim Erhitzen, beim Durchschlagen elektrischer Funken, beim Anprall kleiner Metallteile an die Behälterwand vergl. Teichmann, Komprimierte und verflüssigte Gase, S. 150.

f) Komprimierter Wasserstoff.

Als wesentliche Verunreinigung des durch Elektrolyse erzeugten Wasserstoffs sind Sauerstoff, (zulässiger Maximalgehalt 2 Volumprozente) und Stickstoff anzusehen, auf anderem Wege dargestellter Wasserstoff kann Arsenwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd enthalten. Zur qualitativen Prüfung auf Arsenwasserstoff leitet man nach Recklеben

und Lockemann (Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 433; 1908 und Zeitschr. f. anal. Chem. **47**, 126; 1908) den zu untersuchenden Wasserstoff durch fünf- bis zehnprozentige Silbernitratlösung. Bei Anwesenheit von Arsenwasserstoff tritt Schwärzung durch Ausscheiden von metallischem Silber ein, in der Lösung kann das Arsen mit Ammoniak als arsenigsaures Silber nachgewiesen werden.

Die Wasserstoff- sowie die Sauerstoffbestimmung werden nach den Vorschriften der technischen Gasanalyse (s. d.) ausgeführt.

g) Komprimierter Sauerstoff.

Je nach seiner Darstellung enthält der komprimierte Sauerstoff des Handels Wasserstoff (zulässiger Maximalgehalt 4 Volumprozent), Kohlendioxyd und Stickstoff. Die Analyse erfolgt in den Apparaten und nach den Vorschriften der „technischen Gasanalyse" (s. d.) Einen Apparat zur Analyse hochprozentigen Sauerstoffs beschreibt Mursehhauser (Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 2503; 1908).

Namenregister.

Abesser 390.
Acree 75, 111.
Ados 274.
Ahrens 394, 395.
Alberti 375, 381, 390.
Allen 331.
Altmann 66, 217.
Alvarez 442.
Andersen 92, 107, 108.
Andrews 332.
Angelucci 29.
Arndt 22, 235, 274, 416, 417, 418.
Arnold 379.
Arnould 396.
Aron 196.
Ashley 142.
Atterberg 469.
Autenrieth 520.
Avery 132.
Aykroyd 523, 538.

Babb 259.
Babitt 267.
Bachofen 590.
Baeyer 78.
Baker 310.
Balthasar 356.
Barnes 202.
Barnhart 259.
Basadonna 133.
Baskerville 385.
Baumann 113, 152, 155, 164, 570, 571, 594, 596.
Baumé 185.
Baur 180.
Bayer 612.
Bayerlein 374.
Bechstein 201.
Beck 119, 189, 313, 315, 316, 375, 379, 396.
Becker 472, 607.
Beckurts 374, 407.
Bedson 310.
Beni 357, 426.
Bement 9, 259.
Bender 11.
Benedickt 20.
Bensemann 379.
Benton Dales 132.
Berg 141.
Berger 318.
Bergmann 62.
Berl 150, 156, 157, 392, 397, 398, 408, 409, 410, 423.
Berthelot 55, 302, 303.
Berthier 568.
Berthold 290.
Berzelius 446, 469.
Besson 147.
Bevan 85.
Bhaduri 601.
Bianchi 331.
Biltz 407.
Binder 14.
Blacher 332.
Blakey 107, 111.
Blangey 608.
Blarez 84.
Blattner 337, 394, 395, 469, 501, 574, 604, 605, 608.
Bleier 67, 110, 176.
Blitz 133.
Blount 555.
Bock 238.
Bockemüller 614, 626.
Bodenstein 369, 397.
Bodländer 176.
Böckmann 15, 17, 18, 24, 32, 33, 87, 157, 327, 358, 377, 381, 468, 486, 546, 547, 558, 562, 596.
Bohlig 379.
Bohr 238.
Bollenbach 394, 608.
Bolley 4.
Bonner 111.
Bornemann 29.
Bornträger 116.
Bothamley 607.
Boudouard 201.
Bousfield 121, 559.
Boyer 379.
Boys 283
Bradbury 213.
Brand 317, 381.
Brasseur 337, 394, 395, 469, 501, 608.
Braun 217, 221, 223.
Bredig 75.
Brendler 62.
van Brenkeleeven 374.
Brewster 476.
Breyer 614.
Bronn 202, 204, 213.
Broockmann 292.
Browning 517.
Brügelmann 328.
Bruining 407.
Brunck 245, 262, 295, 346.
Brunel 111.
Buchner 502.
Budenberg 205, 206.
Bugard 173.
Bullenheimer 357.
Bunsen 3, 55, 137, 141, 238, 243, 247, 417, 569, 573, 588, 592, 593.
Bunte 243, 245, 248, 640.
Busch 379, 390, 391, 392, 393, 410.

Cain 468.
Campedon 343.
Cantoni 133.
Cappadow 465.

Carlier 188.
Carlson 606, 607.
Carnelly 484, 541.
Carpenter 316, 415, 416.
Caspari 146, 377, 609.
van de Casteele 337.
Ceruti 318.
Chambers 112, 134.
Chance 526.
Chancel 313.
Chapman 295.
Charitschkoff 245.
Chorley 147.
Christie 582.
Christomanos 493.
Clar 472, 473.
Clark 328, 338, 340.
Clarkson 11.
Classen 39, 132, 133, 155, 341, 344.
Claus 526.
Clausmann 242.
Coffeti 410.
Cohen 125.
Cohn 69, 94.
Colemann 410.
Collins 393.
Cone 345.
Conrad 139.
Constam 292, 309.
Contat 131.
Corleis 345.
Corradi 155.
Couturier 333.
Cowles 121.
Cowley 111.
Craig 274.
Cramer 207.
Crato 116.
Crell 228.
Crismer 147.
Crookes 34.
Cross 85.
Crossdale 113.
Crum 156.
Cushman 53.

Davidson 607.
Dauvé 113.
Davis 412.
Deacon 562, 577.
Debourdeaux 377, 572.
Deckers 348.
Deckert 133, 640, 642, 650.
Denigés 591.
Denner 388.
Dennstedt 294, 298, 310, 321, 323, 328.
Desaga 64, 170, 509.
Desbordes 206.
Descroizilles 3, 544.
Deutsch 276.
Devarda 36.
Deville 38.
Dhuique-Mayer 522.
Diamant 614.
Dieterich 100.
Diethelm 62.
Dietrich 154, 180.
Dietz 147.
Dittrich 29, 394, 608.
Ditz 602, 607.
Divers 416.
Dobbin 523, 524, 538.
Dobriner 478, 520.
Dobrossewow 607.
Döring 310.
Domergue 319.
Domke 426.
Donath 289.
Dosch 194, 205, 235, 273, 276.
Drechsel 150.
Drehschmidt 236, 242, 266.
Drinkwater 504.
Drushel 615.
Dürkes 333, 619.
Duisburger Kupferhütte 342.
Dulong 298.
Dumas 171.
Dunn 209, 323, 325.
Dupré 115, 134, 394, 523.
Duschak 323.
Dusserre 314.

Ebaugh 328, 339, 361.
Ebeling 465.
Ehrenfeld 469.
Eichhorn 190.
Eitner 640.
Eliasberg 329.
Elliott 436.
Elsner 85.
Engel, 99.
Erdmann 62, 444.
Erchenbrecher 628.
Erck 393.
Eschka 294, 507.
Esmorfopulos 541.

Fabre 614.
Fahlberg 328.
Fèr 614.
Feld 212, 521, 531.
Fellner 302.
Fels 71.
Fenton 494.
Ferchland 581.
Ferguson 399.
Fery 227.
Fessel 112.
Fieber 261.
Filsinger 85.
Finckener 141, 293, 353, 354, 607, 613.
Fischer 47, 86, 201, 214, 234, 236, 247, 253, 267, 279, 284, 288, 289, 290, 291, 296, 297, 298, 299, 302, 307, 309, 310, 311, 341, 364.
Fleischer 185, 612.
Fleißner 121, 607.
Fleming-Stark 587.
Floris 295.
Förster 87, 96, 97, 139, 378, 394, 593.
Fogh 593.
Folin 323.
Fournier 327.
Francke 252.
Frank 612.
Frankland 308.
Franzen 238, 240, 252, 642.
Frasch 313.
Frerichs 442.
Fresenius 111, 121, 313, 315, 316, 327, 341, 344, 355, 357, 361, 374, 375, 377, 390, 567, 568, 602, 609.
Freundlich 18.
Freytag 393.
Fricke 378.
Friedenthal 71, 74.
Friedheim 335, 336, 589.
Friedrichs 68.
Friend 242.
Frings 66.
Fritsch 26.
Fuchs 180, 190, 217, 317, 399, 438, 497.
Fürstenau 472.

Gaier 472, 473.
Galetti 350.
Gambarjan 442.
Gantter 378.
Gardner 127.
Garnier 605.
Gartenmeister 606.
Gasmotorenfabrik Deutz 259.
Gautier 242.
Gauntlett 206.
Gawalowski 15, 17, 65, 86.
Gay-Lussac 3, 544, 568, 590, 591.
Gebhardt 259.
Geibel 73.
Geisler 11.

Gellhaar 606, 607.
Genzgen 277.
Gerber 436.
Gerlach 186, 558.
Gerster 471.
Gilbert 394, 395, 615.
Gintl 134, 444, 465.
Glaser 69, 70, 79, 80, 83, 98, 99, 100, 101, 122, 327.
Glinzer 283.
Glücksmann 97.
Göckel 24, 40, 41, 55, 62, 131, 160, 184, 191.
Goldberg 99.
Gooch 126.
Gottlieb 164, 298, 358, 503.
Gowan 379.
Gräfe 284.
Graeger 133, 329.
Graham 243, 323, 591.
Grandeau 111, 377, 385.
Grau 398.
Gray 201.
Green 75, 78.
Greiner 68, 313.
Grieß 442.
Griffin 9.
Grimm 55, 63.
Gröger 143.
Groll 133.
Großmann 333, 519.
Grüner 293.
Grünhut 479.
Grüters 72.
Grützner 423.
Gruskiewicz 173.
Guedrias 341.
Gutbier 379, 390, 391, 392.
Gutmann 516, 521.
Guttmann 23, 408.
Gutzeit 317, 500.
Gwiggner 137.
Gyzander 323, 326.

Haagn 217.
Haas 343.
Haber 68, 210, 239, 278, 279, 398.
Habermann 310.
Häfke 613.
de Haën 512.
Hagen 374.
Hager 316, 500.
Hahn 261, 483.
Hampe 114.
Hankus 261.
Hantzsch 75, 77.
Harpf 121, 372, 643.
Hart 113, 310.
Hartley 112.
Hartmann 217, 221, 223.
Hartung 205.
Hase 24.
Hasenclever 581.
Haßler 332, 328.
Haßlinger 317.
Haßreidter 329, 346, 347, 363.
Hattensaur 355, 469.
Hawliczek 513.
Heath 507.
Hecht 208, 209.
Hehner 446.
Heidenreich 325, 343.
Heim 389.
Hellich 394.
Hempel 129, 166, 176, 212, 234, 241, 243, 245, 262, 286, 295, 302, 327, 375, 381, 390, 417, 418.
Hendrixson 396, 607.
Henriques 150.
Henry 597.
Henz 371.
Heraeus 30, 34, 38, 208, 217, 218, 220, 221, 223.
Herting 324, 325, 355.
Hertz 644.
Herzig 78.
Hes 390.
Hett 394.
Hewitt 75, 78.
Heycock 541.
Higgins 107.
Hilgard 613.
Hilger 503.
Hill 150, 267.
Hille 96.
Hinmann 115.
Hinrichs 442.
Hinrichsen 293.
Hintz 9, 323, 326.
Hirsch 94, 399.
Hirschson 221.
Hock 96.
Hoel 476.
Höhnel 327.
Hönig 393.
Hoitsema 150.
Holborn 212, 219.
Holliger 294.
Honigmann 247.
Hopfgartner 137.
Hopkins 230.
Horn 166.
Houzeau 379.
Howe 209, 517.
Huber 336, 522, 605.
Hüttner 541.
Hufschmidt 341.
Hulett 111, 323.
Hundeshagen 507.
Hurter 512, 513, 562.
Huybrechts 348.

Iles 328.
Ilosvay 416, 443.
Immenkötter 283.
Ingham 378.
Inglis 417.
Isbert 494.
Isler 426, 431, 435.
Iwanow 66.

Jackson 399.
Jäger 246.
Jahn 607.
Jahoda 130, 277.
Jakob 304.
Jalowetz 380.
James 599.
Janda 10, 9, 319.
Jannasch 326, 328, 518, 607.
Japp 175, 176.
Jeller 262.
Jellinek 160.
Jene 358.
Jentsch 352.
Jeroch 142.
Jodlbauer 378.
John 112.
Jolly 241.
Johnson und Matthey Ltd. 34.
Jones 278.
Jorre 593.
Jouve 445.
Jüptner 135, 293.
Junkers 279, 283.
Juon 9.
Jurisch 527.

Kais. Normal-Eichungs-Kommission 40, 426, 435, 439, 441.
Kalmann 140, 141, 519, 520.
Kander 445.
Kandler 14.
Karsten 483.
Kastle 370.
Keane 49.
Keßler 126.
Keiser & Schmidt 225, 226.
Kettembeil 346, 349, 350, 352.
Kinder 130, 133.
King 75.
Kippenberger 61, 94.
Kißling 554, 556.
Kjeldahl 112, 286, 507.
Kleber 303.

Kleiber 381.
Klopstock 606.
Knecht 603, 607.
Knietsch 440, 470, 471, 479.
Knöfler 332.
Knöpfelmacher 602.
Knop 152.
v. Knorre 335, 416, 417, 418.
Knublauch 112.
Koch 344, 345.
Kochs 208.
Koechlin 436.
Köhler 532.
König 198, 398.
Koerber 332.
Kohlrausch 68, 229.
Kohn 113.
Kolb 186, 187, 399, 607.
Kolbs 358.
Komarowsky 294.
Konek 294.
de Koninck 39, 139, 145, 241, 325, 350, 385, 388, 589, 607.
Korn 523.
Kramer 316.
Kratschmer 147, 388.
Krauch 407, 440, 444, 484, 489, 497, 499, 500, 554, 555, 606.
Kraut 115, 128.
Kreider 608, 609.
Kreitling 62.
Krell 196, 273.
Kremers 497.
Kretzschmar 501.
Kreusler 241.
Kroecker 303.
Kubel 489.
Kubierschky 614, 628.
Kubli 563.
Kühling 115, 129.
Kühn 40, 204, 341.
Küster 72, 75, 81, 92, 93, 113, 118, 120, 121, 228, 324, 562, 563.
Kupffer 115.
Kurlbaum 212.
Kusnezow 62.

Lang 331.
Langbein 303, 304, 306, 307.
Lange 372, 642, 643, 644, 647.
Langen 199.
Lean 146.
Leblanc 505.
Le Blanc 92, 397.
Le Chatelier 201, 219, 541.
Lehfeldt 144.
Lehmann 563.
Lehnhardt 325.
Leiser 30.
Leithäuser 279.
Lemaitre 396.
Leo 309.
Levol 569.
Leys 563.
Liebermann 69.
Liebig 240, 413, 497.
Liechti 385, 388, 389.
Linder 102, 415, 416.
Lindemann 240, 412.
List 327, 328, 338, 360, 361.
Littmann 445, 469.
Ljungh 366, 370.
Lockemann 451.
Lösekann 344.
Löwig 535.
Lohöfer 73, 83, 93, 537.
Loose 70, 97.
Lovett 412.
Low 339, 350.
Lowry 121, 559.
Lubarsch 164.
Luck 90.
Ludwig 398.
Lüttke 87, 563.
Lummer 210.
Lunge 32, 64, 69, 73, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 88, 92, 93, 94, 98, 99, 106, 107, 108, 115, 116, 118, 122, 125, 126, 127, 129, 131, 133, 135, 137, 138, 140, 146, 149, 155, 156, 157, 160, 161, 163, 164, 165, 166, 167, 169, 170, 173, 175, 176, 178, 180, 194, 200, 230, 253, 287, 291, 307, 308, 313, 322, 323, 324, 326, 327, 328, 329, 330, 345, 346, 359, 360, 362, 363, 364, 368, 369, 372, 374, 377, 383, 392, 397, 398, 399, 401, 404, 405, 406, 408, 409, 410, 411, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 423, 426, 431, 435, 436, 439, 441, 442, 443, 444, 445, 466, 472, 473, 475, 476, 477, 497, 498, 499, 508, 511, 512, 514, 516, 522, 523, 525, 527, 529, 531, 532, 536, 537, 542, 559, 564, 569, 570, 575, 582, 584, 588, 590, 593, 594, 596, 599, 600, 607, 643.
Lungwitz 615.
Luther 82, 607.
Lutz 142.
Lux 199, 235, 273.

Macagno 317.
Machan 30.
Märcker 395, 608.
Maderna 410.
Mahler 302.
Manchot 126, 242.
Manck 521.
Manley 399.
Marboutin 332.
Marchlewski 157, 178, 180, 399, 404, 405, 497, 489, 510, 518.
Marcille 314.
Margosches 147.
Margueritte 3.
Marmier 80, 86.
Marsh 446, 469.
Marshall 113, 436, 439.
Martius 247.
Marx 156, 161.
Maschhaupt 113.
Mayer 344, 615.
Maynard 574.
Mc Cay 336, 468.
Mc Coy 75, 78, 91.
Mc Donald 202.
Mc Gill 202.
Mc Gowan 295, 607.
Mc Hargue 370.
Mc Lachlan 571.
Meade 113.
Mehns 11.
Meineke 112, 115, 116, 128, 134, 143, 144, 146, 147.
Meisenheimer 389.
Meißl 115, 128.
Mennicke 358, 395, 477.
Merck 405, 406, 407, 489, 497, 529, 606.
Mossel 472.
Messner 96.
Mesuré 213.
Metzl 142.
Meunier-Dollfus 302.
Meyer 78, 349, 484, 541.
Meyer, V., 26.
Michaelis 180, 190.
Mihr 408.
Millbauer 373, 645.
v. Miller 96.
Miller 385.
Mitschell 75, 78.
Mittler 18.
Mixter 328.
Moerk 139.
Möller 472.
Mohnhaupt 332.
Mohr 3, 100, 105, 112, 114, 121, 133, 149, 332.
Mohr-Classen 39, 69, 86.
Mond 526.

Moody 111.
Morse 112. 134.
Morton 294.
Motion 113.
Moulinié 332.
Muck 291, 506.
Müller 190. 333, 334, 619.
Münch 113.
Murmann 355.
Murschhauser 651.
Musset 563.
Mutniansky 139. 147.
Mylius 68. 97, 563.

Naef 411, 426. 431. 435.
Naylor 127.
Nahnsen 341. 342.
Napper 279.
Naumann 99.
Neher 469.
Neitzel 112.
Nernst 160.
Nessler 556.
Neubauer 615.
Neuberg 173.
Neumann 261. 349.
Neumayer 30.
Neustadtl 18.
Neville 541.
Newfield 156, 161.
Nielsen 238, 643.
Nihoul 589, 607.
Niiranen 397.
Nikaido 333.
Nissenson 346, 347, 349, 350, 352, 355.
Noaillon 327.
Normal-Eichungs-Kommission 40, 426, 435, 439, 441.
North 107, 111, 127.
Nouel 213.
Nourisson 585.
Nowicki 242, 261, 507.
Nydegger 335, 336.

Oddy 125.
Oechelhäuser 239.
Offerhaus 309, 582.
Orlow 44.
Orsat 253.
Ost 491.
Ostwald 52, 75.
Ostwald-Luther 229.
Otto 500, 591.

Paepe 443.
Pannertz 380.
Parker 323.
Parnell 513.
Parr 308 328, 339.
Paschen 210.
Pattinson, H. S., 323, 350, 351.
Pattinson, J., 323, 325.
Pauli 390.
Peehmann 521.
Peckham 294.
Péclet 195, 199, 200.
Pellet 294, 325.
Pelouze 358, 377.
Penfield 357.
Pennock 294.
Penot 589, 593.
Perkin 78.
Perman 112.
Petersen 112.
Petterson 180.
Pfeiffer 234, 235, 252, 261, 283, 295, 317, 321, 389.
von der Pfordten 241.
Phelps 116.
Philosophoff 584, 585.
Pickering 436.
Pineus 111.
Pitman 166, 385.
Planck 210.
Plato 484.
Platten 341.
Pleyer 284.
Plimpton 147.
Plisson 547.
Poggiale 569.
Pohl 369.
Pollak 418.
Ponndorf 606.
Pontius 589, 593.
Poppenberg 179.
Precht 235, 609, 611, 616, 619, 622.
Pringle 412.
Pringsheim 210.
Prinsep 207.
Prinzl 62.
Prost 337, 346, 347, 350, 356.
Przibylla 612.
Pützer 399.

Quincke 113.

Rabe 199, 202, 371, 472, 481.
Raikow 442.
Ramsay 541.
Randall 259.
Raoult 248.
Rasehig 111, 134, 140, 141, 155, 156, 157, 334, 335, 367, 397, 398, 411, 413, 423.
Rasenack 588.
Raupp 286.
Rebenstorff 111, 113, 190.
Reckleben 651.
Redspath 351.
Reed 317.
Regnault 253.
Reich 336, 363, 390.
Reidemeister 504.
Reimen 343.
Reinhardt 127, 129, 134.
Reinitzer 87, 88, 89, 106, 112.
Reiset 253.
Reuter 332.
Rey 62, 169, 399, 401, 475.
Richards 323, 326, 492, 631.
Richardson 113, 523, 538.
Richardt 244, 245, 246.
Riehey 599.
Riehmond 112, 436.
Riehter 111, 116.
Riddle 484, 541.
Riegler 112, 129, 146, 164, 333, 423, 444.
Riiber 190.
Rimbaeh 112.
Rinck 113.
Ritter 385, 388, 389.
Rittener 180, 345, 514, 516, 527, 584, 599.
Roberto 597.
Robertson 279
Robinson 614.
Röttger 622.
Röwer 47.
Rolland 253.
Roloff 75.
Roncali 597.
Rosanoff 150.
Rose 150, 354, 612.
Rosenbaum 588.
Rosenfeld 96.
Rosenlecher 472, 477.
Roth 111.
Rothe 294.
Rothenbach 286.
Rothmund 608.
Rougeot 292, 309.
Rüdorff 33.
Rürup 499.
Rüst 129.
Ruff 142, 484.
Rumpf 180.
Rupp 70, 97, 112, 139, 141, 142, 423.
Ruppin 323, 326.
Russ 398.
Rutter 607.
Rygard 234.

Sabatier 156.
Sacher 323.
Säger 341.
Saintignon 217.
Salleron 253.
Salessky 71.
Salm 71, 74.
Salomon 176.
Salzer 112, 563.
Samter 10, 11, 12, 13, 16, 20, 272, 276.
Saposchnikoff 404.
Sauer 328.
Schäfer 325.
Schäffer und Budenberg 205, 206, 234.
Schäppi 316, 512.
Schaffner 346.
Scheibler 180.
Schellbach 62.
Schencke 597.
Scheurer-Kestner 196, 302.
Schillbach 294.
Schlatter 276.
Schleicher & Schüll 100.
Schlickum 500.
Schlösing 253, 377, 385.
Schloesser 41, 46, 49, 51, 54, 55, 62, 63.
Schlötter 335, 585.
Schmatolla 94.
Schmitt 378.
Schneider 353, 410.
Scholtz 332.
Scholvien 606.
Schondorff 293.
Schoorl 71, 73.
Schott 347.
Schranz 478, 520.
Schröder 247.
Schucht 82.
Schuhmacher 252.
Schulz 350.
Schulze 54, 385, 386.
Schultz 593.
Schultze 113, 205, 217, 235, 273.
Schumann 190.
Schwarz 3.
Schweitzer 614, 615.
Schwenke 68.
Seamon 350, 351.
Sebelien 107.
Seger 196, 207.
Seitter 111.
Selekmann 393.
Setlik 472, 480, 481.
Seybel 501.
Seyda 112, 468.
Seyfert 208.
Shearer 372.
Sieber 581.
Siebert 40, 203.
Siebert und Kühn 259.
Siedler 113.
Siegert 235.
Siemens 562.
Siemens, W., 217.
Siemens Brothers 217.
Siemens und Halske 218, 222, 223, 225, 226, 227.
Sievert 378.
Silber 96.
Silberberger 323, 326, 330.
Silbermann 247.
Simmance-Abady 284.
Simon 137, 247.
Simonis 207.
Sjollema 393.
Skrabal 126, 128, 132, 133, 465.
Smith 330, 522, 529, 533.
Sodeau 259.
Sörensen 92, 107, 108, 127, 128, 137, 147.
Soltsien 442.
Soxhlet 247.
Spencer 267.
Spiegel 98.
Sprague 328, 339, 361.
Spüller 519.
Stähler 608.
Stauck 645.
Stein 68, 290.
Steinbock 276.
Steiner 582.
Steinhart 235.
Steinle 205.
Stieglitz 75, 76.
Stiepel 573.
Stierlin 322, 326, 327, 346, 359, 360, 362.
Stock 238, 643.
Stockes 239.
Stohmann 303, 308.
Stokes 468.
Stolberger Gesellschaft 354.
Stone 352.
Stonker 286.
Strache 277.
Ströhlein & Co. 259.
Stroof 33, 473.
Strype 442.
Stutzer 123, 377.
Sullwald 378.
Sundström 294, 564.
Sutton 112.
Syniewski 139.
Taczak 293.
Täubel 31.
Talbot 355.
Tammann 541.
Tarugi 331.
Teichmann 372, 638, 643, 650.
Telle 332, 410.
Teschemacher 330.
v. Than 112, 146, 238.
Thiel 324, 326, 345, 346.
Thiele 111, 133, 640, 642, 650.
Thörner 180, 190.
Thompson 91, 568, 607.
Thomson 80, 84, 86, 95, 98.
Thorpe 295, 607.
Tiemann 385, 386.
Tietjens 622.
Tisza 228.
Topf 142, 147, 607.
Tower 160.
Traub 96.
Trautz 156, 411, 415.
Treadwell 22, 26, 30, 32, 33, 39, 121, 125, 130, 131, 132, 138, 144, 145, 146, 147, 237, 238, 239, 245, 327, 329, 345, 465, 492, 517, 581, 582, 583, 608, 642, 644, 647.
Troeger 96.
Truchot 325.
Tschermak 68.
Tschernobajeff 396.
Twaddel 185.
Uehling 235.
Ulbricht 115, 128.
Ulsch 378, 379.
Urban 639, 641, 644.
Utescher 563.
Vaillant 75.
Vanino 111, 135, 594, 596.
Vaubel 333.
Veley 399.
Vemble 445, 502.
Vemtor 26, 494.
Verein anal. Chemiker, Schweiz 313.
Verwer 133.
Vesterberg 112.
Ville 99.
de Voldere 267.
Vogel 613.
Vogtherr 381.
Volhard 134, 141, 147, 150, 355, 465.
Vollers 30.
Votocek 528.

Wagner 24, 41, 51, 63, 67, 71, 75, 113, 115, 116, 126, 146, 147, 152, 154, 377, 592, 597.
Waddell 75.
Walker 146, 348,
Wallad 491.
Wanner 210, 211.
Warburg 279.
Warder 85, 93.
Waring 339, 350, 352, 356.
Warington 441.
Warren 213.
Washburn 148.
Watson 359, 415, 525.
Wdowiszewski 134.
Weber 323, 326.
Wegelin 388.
Wegscheider 75, 541, 542, 559.
Weinhold 204, 205, 217.
Weinig 112.
Weinstein 41, 184.
Weiß 354, 355.
Weldon 575.
Wencélius 261.
Wendriner 262.
Wense 609.
Wentzki 640.
Werder 640, 650.
Westmoreland 343.
Whatmough 146.
Wiborgh 213.
Wieland 442.
Wien 210, 219.
Wierniek 488, 531.
Wießnegg 38.
Wildenstein 327, 331, 332.
Will 568.
Will-Varrentrapp 379.
Willfarth 377.
Wilsing 331.
Windaus 520.
Wing 399.
Winiwarter 337.
Winkelblech 75.
Winkler 26, 39, 69, 114, 115, 118, 121, 145, 235, 237, 238, 239, 240, 243, 245, 247, 262, 267, 412, 417, 444, 472, 473, 534, 578, 579, 582, 641.
Winteler 393, 399, 593, 601, 608.
Wipper 213.
Wislicenus 397.
Wohl 179.
Wohlwill 607.
Wolff 97.
Worden 113.
Worms 112.
Woy 490, 640.
Wroblewski 139.
Wykander 501.

Young 142.
Younger 578, 579.

Zabel 205, 206.
Zahn 642, 647.
Załoziecki 513.
Zeiß 278.
Zeller 61.
Ziegler 302.
Zimmermann 126, 228, 354.
Zulkowsky 147, 320, 328, 513.
van Zuylen 329, 663.

Sachregister.

Abbrand von Schwefelkies 358.
Abbrand von Zinkblende 362.
Abdampfen 25.
Abfallsäuren, Analyse 407.
Abflußwässer, Probenahme 18.
Abgase s. a. Austrittsgase.
Abgase von Kontaktschwefelsäureanhydrid-Fabriken 363.
Abgase, Säurebestimmung 371.
Ablauf, Meßwerkzeuge 46.
Ablesefehler bei Büretten 61.
Ablese-Lupe 61.
Ablesen von Büretten 61.
Ablesung bei Gasvolumeter 169.
Abrauchmethode, Grieshеimer 409.
Absorptiometer 164.
Absorptionsapparate von Hempel 262.
Absorptions-Koeffizienten von Gasen 238.
Absorptionsmittel für Gase 239.
Absorptionsspektren von Gasen, Gasanalyse 279.
Absperrventile für Gasbehälter 639.
Abstreichen von Pipetten 46.
Abwägen 21.
Abwässer, Chlorkalkgehalt 593.
Acetylen 239.
Acetylen, verflüssigtes 638.
Acidimetrie, Ursubstanzen dafür 105, 106, 107, 111.
Äquivalenzpunkt 74.
Äthan 246.
Äthanbestimmung 244.
Äthertherмometer 228.
Äthylen 239, 246.
Äthylorange 86.
Ätzkalk in Kalkmilch, aräometrisch 574.
Ätznatron s. a. Kaustische Soda 558.
Ätznatron, chem. Analyse 561.
Ätznatron, Carbonatbestimmung 85.
Ätznatron, Probenahme 558.
Ätznatron in Rohsodalauge 512.
Ätznatron in Rohsodaschmelze 510.
Ätznatron in Soda 551, 556.
Ätznatronlösungen, spez. Gewicht bei 15°, 559.
Ätznatronlösung, Einfluß von Carbonat auf spez. Gewicht 560.
Ätznatronmethode für Kohlendioxyd neben Chlor 581.
Akustische Pyrometer 213.
Alaunprobe 612.
Alizarin 70.
Alizarin als Indikator 99.
Alkali, Titration mit Phenolphtalein 92.
Alkali, freies in Bleichlaugen 604, 605.
Alkali, freies in Natriumthiosulfat 529.
Alkali, kohlensaures, Titration mit Phenolphtalein 92.
Alkali, kohlensaures in Bleichlaugen 604.
Alkalilaugen, elektrolytische 536.
Alkalimetrie, Ursubstanzen 105.
Alkalimetrischer Gesamtgehalt in Rohsodaschmelze 510.
Alkalimetrischer Titer von Bicarbonat 534.
Alkalinität in Schlempekohle 633.
Alkalisalze in Schlempekohle 633.
Alkalische Erden, Titration mit Phenolphtalein 92.
Alkaloïde, Titration 73, 97.
Alkohol, Einfluß auf Empfindlichkeit der Indikatoren 73.
Alkoholometer 193.
Alkoholthermometer 203, 227.
Aluminiumplatten als Drahtnetzersatz 26.
Amerikanisches Aräometer 187.
Ammonbicarbonat neben Ammoncarbonat 534.
Ammoncarbonat neben Ammoniak 534.
Ammoncarbonat neben Ammonbicarbonat 534.
Ammonchlorid als Urtitersubstanz 112.
Ammoniak, fixes 530.
Ammoniak, flüchtiges 530.
Ammoniak, freies und gebundenes in ammoniakalischer Sole 534.
Ammoniak, verflüssigtes 638, 644.
Ammoniak, verflüssigtes, Untersuchung nach Lunge und Hertz 644.
Ammoniak in Natriumbicarbonat 534.
Ammoniak in schwefelsaurem Ammoniak 532.
Ammoniak neben Ammoncarbonat 534.
Ammoniak in Schwefelsäure 444.
Ammoniak, Titration mit Phenolphtalein 91.

Ammoniakbestimmung in verflüssigtem Ammoniak 645.
Ammoniakbestimmung mit Azotometer 154.
Ammoniakalische Sole 534.
Ammoniakdestillation 534.
Ammoniaklösungen, spez. Gewicht 531.
Ammoniaksoda, Betriebskontrolle 533.
Ammoniaksodafabrikation 530.
Ammonsalze 530.
Ammonsalze in Schwefelnatrium 529.
Ammonsulfat s. a. schwefelsaures Ammoniak.
Ammonsulfat als Urtitersubstanz 112.
Ammonsulfat in Soda 556.
Ammonsulfatlösungen, spez. Gewicht 532.
Ammoniumtrijodat, Urtitersubstanz für Jodometrie 146.
Analysenberechnung 228.
Analysenergebnisse, Darstellung 229.
Anemometer 195.
Anemometer von Fletscher 200.
Anemometer von Lunge 200.
Anhydrid s. a. Oleum 470.
Antichlor s. a. Natriumthiosulfat.
Antimon in Pyrit 339.
Apparate für Kohlensäurebestimmung 179.
Apparat für nichtabsorbierbare Gasbestandteile 642.
Apparate für schnelle und kontinuierliche Gasanalyse 272.
Apparat von Fischer 267.
Aräometer, Allgemeine Vorschriften 191.
Aräometer, Eichung 192.
Aräometer für Mineralöle 193.
Aräometer für Schwefelsäure 193.
Aräometer nach Baumé 185.
Aräometer nach Baumégraden 194.
Aräometer nach Beck 189.
Aräometer nach Cartier 188.
Aräometer nach Dichte 193.
Aräometer nach Twaddel 185.
Aräometrie 184.
Aräo-Pyknometer 190.
Arsen in Chloraten 605, 606.
Arsen in flüssigem Schwefeldioxyd 644.
Arsen in Kohle 295.
Arsen in Pyrit 336.
Arsen in Salzsäure 499.
Arsen in Schwefelsäure 445, 468.
Arsen in Soda 555.
Arsen in Zinkblende 356.
Arsenige Säure in Salzsäure 503.
Arsenlösung 148.
Arsenmethode von Gay-Lussac, für bleichendes Chlor 591.
Arsenitmethode für Chlor neben Chlorwasserstoff 578.
Arsenitmethode für Kohlendioxyd neben Chlor 583.
Arsenprobe nach Bettendorf 460.
Arsenprobe nach Gutzeit 458.
Arsenprobe nach Marsh-Berzelius 446.
Arsenprobe nach Reinsch 458.
Arsensäure, Titration mit Phenolphtalein 91.
Arsensäure, Verhalten gegen Methylorange 84.
Arsenwasserstoff in komprimiertem Wasserstoff 651.
Asbest für Goochtiegel 30.
Asbestpappe 36.
Aschenbestimmung in Kohlen 290.
Aspiratoren 236.
Atomgewichtstabelle 229, 230.
Aufbewahren von Proben 18.
Aufbewahrungsgefäße für Gasproben 237.
Auflösen 25.
Aufschließen 25.
Ausguß, Geräte für 46.
Auslaugerückstand von Sodaschmelze 524.
Austrittsgase aus Bleikammern, Schwefeldioxydbestimmung 367.
Austrittsgase aus Clausöfen 528.
Austrittsgase aus Gay-Lussacturm 411.
Austrittsgase bei Salzsäurefabrikation 495.
Austrittsgase aus Sulfatpfannen 577.
Austrittsgase aus den Zersetzern beim Deacon-Verfahren 577.
Auswaschen von Niederschlägen 26.
Auswaschen, selbsttätiges, von Niederschlägen 29.
Auswechseln von Proben 18.
Autolysator 277.
Azolitmin 80, 87.
Azotometer 152.

Barothermoskop 176.
Barthel-Brenner 36.
Barytlösung 123.
Baryumchloridmethode für Kohlendioxyd neben Chlor 581.
Baryumplatinchlorid, Zersetzung durch Alkohol 611.
Baryumsalze, bei der Platinmethode 624.
Baryumthiosulfat als Urtitersubstanz 147.
Basen, mittelstarke, Indikatoren dafür 71.
Basen, schwache, Indikatoren dafür 71.
Basen, schwache, Verhalten gegen Lackmus 89.
Basen, schwache, Verhalten gegen Phenolphtalein 95.
Basen, Titrierung mit Lackmus 87.
Basen, Titrierung mit Methylorange 83.
Basen in Bleichlaugen 604.
Basis des Weldon-Schlammes 576.
Baumé-Aräometer 185.
Baumé-Aräometer für leichtere Flüssigkeiten 187.
Baumé-Aräometer, rationelles 186.
Beckscheres Aräometer 189.
Behälter für Gase 638.
Beimengungen, feste, in Gasen 246.
Beleuchtung bei kolorimetrischen Arbeiten 151.
Beleuchtung bei maßanalytischen Arbeiten 151.
Benetzung des Glases durch Titrierflüssigkeiten 63.
Benzidinmethode für Schwefelsäure 333.
Benzinbunsenbrenner 36.
Benzoesäure als Urtitersubstanz 116.

Benzoesäureanhydrid als Urtitersubstanz 116.
Benzol 239.
Benzopurpurin 70.
Berechnung der Analysen 228.
Bergkieserit 616.
Bergkrystallgewichte 24.
Bernsteinsäure als Urtitersubstanz 116.
Bernsteinsäureanhydrid als Urtitersubstanz 116.
Berthelotsche Bombe 302.
Berthelot-Brenner 35.
Berthelotsches Kalorimeter 302.
Berzelius-Spirituslampe 36.
Bessemerbirnen, Gasentnahme 236.
Bestandteile, unlösliche, in Kalisalpeter 631.
Betrieb der Fabrikation 5.
Betriebskontrolle 6.
Betriebssäuren, Analyse 419.
Bicarbonat 534, 562.
Bicarbonat in carbonisierten Laugen 516.
Bicarbonat in Soda 551.
Bicarbonat, Verunreinigungen 562.
Bicarbonatgefäße 534.
Bisulfat, Analyse 397.
Blei in Pyrit 343.
Blei in Schwefelsäure 444.
Blei in Zinkblende 356.
Bleichendes Chlor in Bleichlaugen 600.
Bleichendes Chlor in Chlorkalk 590.
Bleichflüssigkeiten 599.
Bleichlaugen, Kohlensäuregehalt 604.
Bleikammerbetrieb 410.
Bleikammergase, nitrose Gase 367.
Bleikammergase, Schwefeldioxyd 367.
Bleikammerendgase 411.
Bleipapier 347.
Bodensäure, Nitrosegehalt 420.
Bodensatz bei kaustischer Rohlauge 536.
Borax als Urtitersubstanz 112.
Borsäure, Titration 97, 99.
Borsäure, Titration mit Phenolphtalein 92.
Borsäure, Verhalten gegen Lackmus 89.
Bottoms 536.
Braunstein, Wasserstoffsuperoxydmethode 570.
Braunstein in Weldonschlamm 575.
Braunsteinanalyse 567, 626.
Brechungsvermögen, Analyse der Gase 278.
Brechweinstein als Urtitersubstanz 142.
Brennbare Gase in Verbrennungsgasen 234.
Brennstoffe, feste 289.
Brennstoffe, Wasserbestimmung 290.
Brennwert, Berechnung 298.
Brennwert von Heizgasen 279.
Brennwertbestimmung in der Berthelotschen Bombe 303.
Brennwertbestimmung von festen Brennstoffen 296.
Brikettpech 309.
Brom, freies, in entbromter Endlauge 627.
Brom, rohes, Chlorgehalt 628.
Brom in Bromeisen 629.
Brom in Carnallitendlauge 626.
Brom in Salpeter 374.
Bromanalyse 626.
Bromeisen 629.
Bromlauge, Herstellung 152.
Bromsalz 629.
Bromwasser als Absorptionsmittel 239.
Brucin, Reagens auf Salpetersäure 444.
Büretten 61.
Büretteneichung mit Ostwaldscher Pipette 52.
Bürettenhalter 64.
Bürettenschwimmer 62.
Bürettenstative 64.
Bürettenverschluß 61.
Büretten, Ablesen 61.
Büretten, automatisch einstellende 66.
Büretten für heiße Lösungen 66.
Büretten für Massentitration 66.
Büretten für Rücktitrieren 66.
Büretten mit starrer Verbindung 65.
Büretten mit Überlaufvorrichtung 66.
Bunsens Methode für Chlorkalk 592.
Buntes Bürette 248.
Bureau of Standards, Eichvorschriften 49.
Butylen 239.
Calciumcarbonat, s. a. Kalkstein.
Calciumcarbonat als Urtitersubstanz 112.
Calciumcarbonat für Leblanc soda 506.
Calciumcarbonat in Soda 552, 556.
Calciumsaccharat für Magnesiumbestimmung 623.
Calciumsulfid s. a. Schwefelcalcium 526.
Calorimeter s. Kalorimeter.
Carbonate, Titration mit Phenolphtalein 92.
Carbonate in Braunstein 571.
Carbonate im Chlorkalk 599.
Carbonate in gebranntem Kalk 574.
Carbonate in gelöschtem Kalk 574.
Carbonate in kaustischer Soda 85.
Carbonat in Natriumthiosulfat 529.
Carbonate in Pyrit 344.
Carbonate in Zinkblende 356.
Carbonisatoren 534.
Carbonisierte Laugen 516.
Carburierungsgehalt von Leuchtgas 279.
Carnallit 616.
Carnallitendlauge 626.
Cartiers Aräometer 188.
Chamäleon 123.
Chance-Clauss sches Schwefelregenerationsverfahren 526.
Chlor, Absorptionsmittel 239
Chlor, bleichendes, in Bleichlaugen 600.
Chlor, bleichendes im Chlorkalk 590.
Chlor, elektrolytisches 581.
Chlor, freies, in Chloratlaugen 589.
Chlor, freies, in Chlorlauge 627.
Chlor, freies, neben unterchloriger Säure 600.
Chlor, verflussigtes 638, 646.
Chlor in Brom 628.
Chlor in Kalisalpeter 631.
Chlor in Kochsalz 487.
Chlor in Salzsäure 503.
Chlor, mittels natürlichen Braunsteins 575.
Chlor neben Chlorwasserstoff 578, 585.

Chlorammonium als Urtitersubstanz 112.
Chlorat s. a. chlorsaures Kali 588.
Chlorat, aktives 606.
Chlorat, Analyse 605.
Chlorat, Gewichtsanalyse 607.
Chlorat, maßanalytische Bestimmung 607.
Chlorat neben Hypochlorit 601, 603.
Chlorat neben Perchloraten und Chloriden 608.
Chloratbestimmung 588.
Chlorgewichtstabelle 598.
Chlorid in Ätznatron 561.
Chlorid in Chloraten 605, 606.
Chlorid in Chloratlaugen 589.
Chlorid neben Hypochlorit 603.
Chlorid neben Perchloraten und Chloraten 608.
Chlorindustrie 567.
Chlorite in Chlorat 606.
Chlorkalium, Analyse 621.
Chlorkalium, Chlormagnesiumgehalt 623.
Chlorkalium, hochprozentiges, Natriumchloridgehalt 622.
Chlorkalium, Kalkbestimmung 623.
Chlorkalium, Löslichkeit in Alkohol 622.
Chlorkalium, Magnesiumsalzgehalt 623.
Chlorkalium, Platinmethode 621.
Chlorkalium, Schwefelsäurebestimmung 623.
Chlorkalium, Überchlorsäuremethode 621.
Chlorkalium, Wassergehalt 623.
Chlorkaliun, Zinkstaubmethode 622.
Chlorkalium aus Schlempekohle 632.
Chlorkalium für Kalisalpeter 630.
Chlorkalium in Pottasche 635.
Chlorkalium in Schlempekohle 633.
Chlorkalk 589.
Chlorkalk, gasvolumetrische Bestimmung 595.
Chlorkalk in Abwässern 593.
Chlorkalk, Probeentnahme 589.
Chlorkalkfabrikation 586.
Chlorkalkkammer, Prüfung der Kammerluft 586.
Clhorkalklösung, spez. Gewicht 590.
Chlorkohlenoxyd, verflüssigtes 638.
Chlorlauge 627.
Chlormagnesium in Chlorkalium 623.
Chlormagnesium in Kalirohsalzen 619.
Chlornatrium, Löslichkeit in Alkohol 622.
Chlornatrium in hochprozentigem Chlorkalium 622.
Chlornatrium in ammoniakalischer Sole 534.
Chlornatrium in Rohsodalauge 512.
Chlornatrium in Rohsodaschmelze 510.
Chlornatrium in Sulfat 490.
Chlorsaures Kali, Fabrikation 588.
Chlorwasserstoff, Absorptionsmittel 239.
Chlorwasserstoffbestimmung in Salzsäure 504.
Chlorwasserstoff in verflüssigtem Chlor 646.
Chlorwasserstoff neben Chlor 578.
Chilisalpeter 374.
Chromat in elektrolytischen Laugen 605.
Chromatmethode für Salpeterbestimmung 390.
Chromchlorür für Sauerstoffabsorption 241.
Chromo-Isomerie 77.
Chromophorentheorie der Indikatoren 76.
Chromsäure, Titration mit Phenolphtalein 91.
Citronensäure, Titration mit Phenolphtalein 91.
Claus-Öfen, Austrittsgase 528.
Cochenille 70.
Cochenilletinktur als Indikator 98.
Codein, Reagens auf Selen 445.
Combustion Tester 274.
Contat-Ventil 131.
Coometer 276.
Crellsche Tafel 228.
Curcuma als Indikator 99.
Curcumapapier 101.

Darstellung von Analysenergebnissen 229.
Deacon-Verfahren 577.
Denaturiertes Salz 488.
Densimeter nach Fleischer 185.
Descroizilles Sodagrade 544.
Deutsche Sodagrade 544.
Devardasche Methode 382.
Diaminoazotoluolsulfosäure 96.
Differentialanemometer von König 198.
Differentialmanometer 196.
Dimethylamidoazobenzol als Indikator 86.
Diphenylamin, Reagens auf Stickstoffsäuren 442.
Diphenylaminorange 96.
Dobbinsches Reagens 556.
Drahtnetz 36.
Drehschmidtsche Platinkapillare 267.
Druckmessung 194.
Durchschnittsprobe 8.
Durchschnittsprobe bei Gasen 234.
Durchschnittsprobe bei stückigem Material 9.
Dulongsche Formel 298.
Dumassche Bestimmung, Gasvolumablesung 171.

Eichgebühren 49.
Eichtabelle für Maßgefäße 44.
Eichung, Kosten 49.
Eichung von Aräometern 192.
Eichung von Gasmeßinstrumenten 55.
Eichung von Meßgeräten 40.
Eichung von Thermoelementen 222.
Eichungen im Laboratorium 51.
Einlaufrohr 476.
Einstellungslineal 178.
Eintrittsgase in Bleikammern 411.
Einzelmuster für chem. Analyse 12.
Eisen als Urtitersubstanz für Oxydimetrie 130.
Eisen in Chlorlauge 627.
Eisen in Kalkstein 573.
Eisen in Pyritabbrand 362.
Eisen in Salpetersäure 406.
Eisen in Salzsäure 502.
Eisen in Schwefelsäure 444.
Eisen in Sulfat 491.
Eisenalaun als Indikator 150.

Eisenalaun als Urtitersubstanz für Oxydimetrie 134.
Eisenammoniumsulfat als Urtitersubstanz für Oxydimetrie 133.
Eisenbestimmung, kolorimetrisch 465.
Eisenkonstantanelemente 221, 228.
Eisenmörser 20.
Eisenoxyd, salizylsaures, als Indikator 97.
Eisenoxyd in Rohsodalauge 513.
Eisenoxyd in Soda 549.
Eisenverbindungen, organische, in Soda 555.
Eisenvitriolmethode 569.
Elektrische Öfen 38.
Elektrische Pyrometer 217.
Elektrolyteisen als Urtitersubstanz für die Oxydimetrie 132.
Elektrolytchlor 581.
Elektrolytische Alkalilaugen 536.
Elektrolytische Laugen 599.
Elektrolytischer Wasserstoff, Reinheitsbestimmung 279.
Elementaranalyse von Brennstoffen 296.
Elementaranalyse von Kohle 296.
Endprodukte 6.
Englische Grade, bleichendes Chlor 590.
Englische Sodagrade 544.
Erdalkalien in Chlorat 606.
Erhitzungsvorrichtungen 34.
Erwärmen, Einfluß auf Farbenumschlag von Indikatoren 73.
Erythrosin als Indikator 97.
Essigsäure, Titration mit Phenolphtalein 91.
Ettlingsche Gaspipette 262.
Eudiometer, Justierung für Quecksilberfüllung 58.
Eudiometer von Bunsen 247.
Explosionspipette 267.
Exsikkatoren 33.

Fällen von Niederschlägen 26.
Farbenumschlag von Indikatoren bei Erwärmen 73.
Farbenumschlag von Indikatoren bei Neutralsalzgegenwart 73.
Farbloswerden von Phenolphtalein bei Alkaliüberschuß 78.
Fehlergrenzen bei Eichung von Meßgefäßen 47, 50.
Feinheitsgrad von Soda 549.
Ferriammoniumsulfat als Indikator 150.
Ferrocyankalium als Urtitersubstanz 137.
Ferrocyannatrium in Rohsodalauge 512.
Ferys Pyrometer 227.
Feuchtigkeit in Kalisalpeter 631.
Feuchtigkeit in Schlempekohle 632.
Feuerung, Beurteilung 234.
Filterlauge von Ammoniaksoda 534.
Filtrieren 26.
Filtrieren von schleimigen Niederschlägen 29.
Fischerscher Gasanalysator 267.
Fischers Kalorimeter 298.
Fischers Orsat-Apparat 253.
Fixes Ammoniak 530.
Flavescin 70.
Fleischersches Densimeter 185.
Fletcher-Gasofen 36.
Flüchtiges Ammoniak 530.
Flüssigkeiten, Probenahme 16.
Flugstaub in Gasen 246.
Fluor in Zinkblende 356.
Fluorwasserstoffsäure neben Schwefelsäure 469.
Flußsäure in Schwefelsäure 444.
Fraktionierte Verbrennung von Gasgemischen 244.
Franckesche Bürette 252.
Französische Grade, bleichendes Chlor 590.
Französische Sodagrade 544.
Freie Säure in Sulfat 490.
Freseniussche Platinmethode 609.

Gabelklammer bei Gasvolumeter 170.
Galvanometeraufstellung 226.
Gasanalysator nach Gebhardt 259.
Gasanalyse, optische 278.
Gasanalyse, schnelle und kontinuierliche 272.
Gasanalyse, technische 233.
Gasanalytische Geräte 55.
Gasbehälter 638.
Gasbrenner 35.
Gase s. a. Austrittsgase.
Gase, Absorptionsmittel für 239.
Gase, hochprozentige 238.
Gase, komprimierte 638.
Gase, komprimierte, Eigenschaften 638.
Gase, komprimierte, Probenahme 640.
Gase, verflüssigte 638.
Gase, verflüssigte, Eigenschaften 638.
Gase, verflüssigte, Probenahme 640.
Gase, verflüssigte, Transportbedingungen 638.
Gasgemische, Verbrennung 244.
Gaskalorimeter 279.
Gaskalorimeter, automatisches und selbstregistrierendes 283.
Gaskalorimeter von Boys 283.
Gaskalorimeter von Fischer 284.
Gaskalorimeter von Gräfe 284.
Gaskalorimeter von Hempel 286.
Gaskalorimeter von Junkers 279.
Gaskalorimeter von Raupp 286.
Gaskalorimeter von Simmance-Abady 284.
Gaskalorimeter von Stonker und Rothenbach 286.
Gasmeßapparate 641.
Gasmeßapparate, Allgemeines 183.
Gasmeßinstrumente, Justierung 55.
Gasofen von Perrot, Seger, Rößler 36.
Gasrefraktometer 278.
Gasschwefel 320.
Gasschwefel, Rostrückstand 358.
Gasstromgeschwindigkeit, Formel 199.
Gasvolumeter 166.
Gasvolumeter, Ablesung 169.
Gasvolumeter, Gasmenge und wirksame Substanz 175.
Gasvolumeter, Meßrohreinteilung 174.
Gasvolumetrie 152.

Gasvolumetrische Prüfung von Permanganat 135.
Gaswage von Lux 273.
Gaswasser 530.
Gay-Lussac-Säure, Prüfung 421.
Gay-Lussac-Grade, bleichendes Chlor 590.
Gay-Lussac-Sodagrade 544.
Geräte, gasanalytische 55.
Geräte, maßanalytische 39.
Geräte auf Ausguß 46.
Geräte für Quecksilber, Justierung 56.
Gerlachsches Aräometer 187.
Gesamtkalk in Rohsodaschmelze 509.
Gesamtnatron in Rohsodaschmelze 508.
Gesamtnatron in Sulfat 494.
Gesamtnatron in unoxydiertem Sodarückstand 525.
Gesamtsäure in Röstgasen 368.
Gesamtschwefel in Gasen 288.
Gesamtschwefel in Rohsodalauge 512.
Gesamtschwefel in unoxydiertem Sodarückstand 525.
Gesamttiter von Ätznatron 561.
Gichtgas, Staubbestimmung 247.
Glas, alkalisch reagierendes 69.
Glas, Qualität für Maßanalyse 68.
Glas, Verhalten gegen Alkalien 69.
Glas, Verhalten gegen Erhitzen 68.
Glasrohre für Gasproben 235.
Glockenwaschflaschen 397.
Gloversäure, Prüfung 420.
Glühen, 31
Göckelsche Visierblende 63.
Gooch-Tiegel 30
Grädigkeit 482
Grädigkeit von Soda 544.
Grädigkeitstabelle von Soda 545.
Graphitmontierung für Thermoelemente 225.
Graphitpyrometer 206
Graphitschutzrohre für Thermoelemente 224.
Greiner-Friedrichsscher Patenthahn 158.
Grisoumeter 262.
Griessches Reagens 416, 443.
Grubengasanalysatoren 262.
Gutzeitsche Methode 317.
Gutzeitsche Arsenprobe 500.

Hämatoxylin 70, 73.
Hämatoxylin als Indikator 99.
Hahn mit Quecksilberringdichtung 160.
Hahnröhre 474.
Halogenwasserstoffsäuren in Salpetersäure 406.
Halter für Büretten 64.
Handelssoda, chem. Untersuchung 542.
Handwage 22.
Hargreaves-Verfahren, Betriebskontrolle 496.
Harnstoffanalyse nach der Bromatmethode 155.
Hartsalz 616.
Haubenlerchen 208.
Heißfiltrieren 30.
Heißwassertrichter 30.
Heizeffektmesser Ados 274.
Heizeffektmesser Monopol 276.
Heizgase 233.
Heizversuch mit Kohlen 290.
Heizwert von Gasen 279.
Helianthin 79.
Hempel-Apparate. Modifikationen 267.
Hempel-Bürette 262.
Hempel-Pipette 262.
Hilfskörper für thermometrische Messungen 205.
Hochprozentige Gase 238.
Holz 289.
Honigmanns Gasbürette 247.
Hurtersche Kupfervitriolmethode 512.
Hydroxylaminoxalat als Urtitersubstanz 137.
Hypochlorit in Chlorat 606.
Hypochlorit in Chloratlaugen 589.
Hypochlorit neben Chlorat 601.
Hypochlorit neben Chlorid 603.
Hypochlorit neben unterchloriger Säure 600.

Immediatanalyse von Kohlen 293.
Indikatoren 69.
Indikatoren, Einteilung 70.
Indikatoren, Empfindlichkeit 72.
Indikatoren für mittelstarke Basen 71.
Indikatoren für mittelstarke mehrwertige Mineralsäuren 71.
Indikatoren für mittelstarke organische Säuren 71.
Indikatoren für schwache Basen 71.
Indikatoren für schwache Säuren 71.
Indikatoren für starke Basen 71.
Indikatoren für starke Säuren 70.
Indikatoren, Verhalten gegen schwache Normallösungen 72.
Indikatoren, Verwendung 70.
Indikatorentheorien 74.
Instrumente für Maßanalyse 60.
Industriegase, optische Analyse 278.
Iridiumtiegel 34.
Iridium-Iridiumrutheniumelemente 221.

Jod in Kalisalpeter 631.
Jod in Salzsäure 504.
Jod, Titration mit schwefliger Säure 141.
Jodat in Salpeter 374, 396.
Jodeosin 70.
Jodeosin als Indikator 97.
Jodlösung, Herstellung 138.
Jodlösung, Urprüfung 139.
Jodometrie 137.
Jodometrie, Verwendung 142.
Jodometrie, Verwendung für Acidimetrie 143.
Jodometrische Methode für Chlorkalk 592.
Jodometrische Urprüfung von Permanganat 134.
Jodsäure als Urtitersubstanz 112.
Jodsäure in Salpetersäure 407.
Jodsäure, Urtitersubstanz für Thiosulfatlösung 146.
Jodsäureanhydrid für Kohlenoxydbestimmung 243.
Jonisationstheorie der Indikatoren 75, 76.
Junkers Gaskalorimeter 279.

Kainit 616.
Kali als Kaliumbitartrat 612.
Kali als Kaliumkobaltinitrit 613.
Kali als Kaliumperchlorat 611.
Kali als Kaliumpikrat 613.
Kali als Kaliumplatinchlorid 609.
Kali als Kaliumwismuthyposulfit 613.
Kali als Kieselfluorkalium 612.
Kali in Natronsalpeter 374.
Kalibestimmung, Platinmethode 616.
Kalibestimmung, titrimetrisch 612.
Kalibestimmung, Überchlorsäuremethode 618.
Kalibestimmung, Zinkstaubmethode 619.
Kalibestimmungsmethoden 612.
Kalibriertabelle für Maßgefäße 44.
Kalibrierte Maßgefäße 40.
Kalibrierung von Gasmeßinstrumenten 55.
Kalibrierung von Meßgefäßen 42.
Kalibrierung von Pipetten 51.
Kalidüngesalze 625.
Kalilauge, Normallösung 122.
Kalirohsalze 616.
Kalirohsalze, Berechnung 620.
Kalirohsalze, Vollständige Analyse 620.
Kalisalpeter 630.
Kalisalze 609.
Kalisalze mit hohem Schwefelsäuregehalt 623.
Kaliumbichromat als Urtitersubstanz 116, 142, 147.
Kaliumbijodat als Urtitersubstanz 116.
Kaliumbijodat, Urtitersubstanz für die Acidimetrie 112.
Kaliumbijodat, Urtitersubstanz für Jodlösung 146.
Kaliumbitartratmethode 612.
Kaliumbitartratmethode, titrimetrisch 612.
Kaliumcarbonat s. a. Pottasche.
Kaliumcarbonat in Schlempekohle 634.
Kaliumchlorat s. a. chlorsaures Kali 588.
Kaliumchlorat, Analyse 605.
Kaliumchlorat als Urtitersubstanz 147.
Kaliumchlorid s. a. Chlorkalium.
Kaliumchromat als Indikator 149.
Kaliumchromat als Urtitersubstanz 147.
Kaliumjodidmethode für Kohlendioxyd neben Chlor 582.
Kaliumnitrat s. a. Kalisalpeter.
Kaliumpermanganatnormallösung 123.
Kaliumphosphat in Schlempekohle 634.
Kaliumplatinchlorid, Auswaschen mit Alkohol 609.
Kaliumplatinchlorid, Löslichkeit in Alkohol 610.
Kaliumplatinchloridmethode 609.
Kaliumsilikat in Pottasche 635.
Kaliumsulfat s. a. schwefelsaures Kali.
Kaliumsulfat in Pottasche 635.
Kaliumsulfat in Schlempekohle 633.
Kaliumtetroxalat als Urtitersubstanz 115.
Kaliumtetroxalat, Urtitersubstanz für Oxydimetrie 128.
Kalk 573.
Kalk, gebrannter 573.
Kalk, gelöschter 574.
Kalk in Bleichlaugen 604.
Kalk in Chlorkalium 623.
Kalk in Chlorlauge 628.
Kalk in Kalkstein 572.
Kalk in Kochsalz 487.
Kalk in Natriumthiosulfat 530.
Kalk in Salzsäure 504.
Kalk in Sulfat 491.
Kalk in Zinkblende 356.
Kalk, freier, in gebranntem Kalk 573.
Kalk, freier, in Rohsodaschmelze 508.
Kalkkalorimeter 573.
Kalkofengase 527, 535.
Kalkschlamm 536.
Kalkspat als Urtitersubstanz 111.
Kalksteinanalyse 572.
Kalorimeter für flüssige Brennstoffe 283.
Kalorimeter für feste Brennstoffe von Fischer 298.
Kalorimeter für Gase 279.
Kalorimeter für Temperaturmessung nach Fischer 214.
Kalorimeter von Berthelot 302.
Kalorimeter von Parr 308.
Kalorimetrische Pyrometer 213.
Kalzinierte Soda 540.
Kammergase, chem. Analyse 411.
Kammergase in Bleikammern 411.
Kammergase, nitrose Gase 367.
Kammergase, schweflige Säure 367.
Kammersäure, Ausbeute 420.
Karbonate s. Carbonate 92.
Kasseler Soda 562.
Kaustische Rohlauge 535.
Kaustische Soda 535.
Kaustische Soda s. a. Ätznatron 558.
Kaustische Soda, Carbonatbestimmung 85.
Kaustisches Sodasalz 562.
Kiesabbrand 358.
Kiesabbrand, Eisen 362.
Kiesabbrand, Kupfer 361.
Kieselfluorkaliummethode 612.
Kieselsäure, Verhalten gegen Lackmus 89.
Kieselsäure in Rohsodalauge 513.
Kieselsaures Natron in Soda 551, 555.
Kieserit 616.
Klammer zum Büretten-ablesen 62.
Kochsalz 484.
Kochsalz s. a. Salzsolen und Steinsalz.
Kochsalz, Analyse 485.
Kochsalz, fremde Bestandteile 484.
Kochsalz, reines, für analytische Zwecke 489.
Kochsalz, Schmelzpunkt 484.
Kochsalz, Wasserbestimmung 485.
Kochsalz in Soda 550, 555.
Kochsalzlösung, Siedepunkt 483.
Kochsalzlösungen, spez. Gewicht 482.
Kohle, Aschenbestimmung 290.
Kohle, Aschengehalt 310.
Kohle, Arsenbestimmung 295.
Kohle, Beurteilung 310.
Kohle, Brennwert 311.

Kohle, Elementaranalyse 311.
Kohle, Lagerungsverluste 311.
Kohle, Phosphorbestimmung 296.
Kohle, Phosphorsäure 311.
Kohle, Probenahme 289.
Kohle, Schwefel 310.
Kohle, Schwefelbestimmung 294.
Kohle, Selbstentzündung 309, 311.
Kohle, Stickstoff 311.
Kohle, Stickstoffbestimmung 296.
Kohle, Verkokungsprobe 311.
Kohle, Wassergehalt 310.
Kohle, Wertverminderung 309.
Kohle für Leblancsoda 506.
Kohle in Soda 552.
Kohlendioxyd, Absorptionsmittel 239.
Kohlendioxyd in Deacon-Chlor 581.
Kohlendioxyd in Elektrolytchlor 581.
Kohlendioxyd in flüssigem Schwefeldioxyd 644.
Kohlendioxyd in verflüssigtem Chlor 646.
Kohlendioxyd, flüssiges, Beurteilung 650.
Kohlendioxyd neben Schwefelwasserstoff 527.
Kohlendioxyd, verflüssigtes 638, 647.
Kohlendioxydbestimmung durch spez. Gewicht 234.
Kohlendioxydbestimmung nach Lunge-Rittener 180.
Kohlendioxydbestimmung in Bunte-Bürette 250.
Kohlenoxyd in verflüssigtem Chlor 646.
Kohlenoxydabsorptionsmittel 242,
Kohlensäure s. a. Kohlendioxyd.
Kohlensäure, Verhalten gegen Lackmus 88.
Kohlensäure in Bicarbonat 534, 564.
Kohlensäure in Bleichlaugen 604.
Kohlensäure in Rohsodalauge 514.
Kohlensäure in Sodarückstand 526.
Kohlensäurebestimmung nach Lunge-Rittener 180.
Kohlensäurebestimmungsapparate 179.
Kohlensaures Kali s. a. Pottasche.
Kohlensaures Natron, spez. Gewicht von Lösungen 541, 542.
Kohlensaures Natron, Temperatureinfluß auf spez. Gewicht 543.
Kohlenstoff in Brennstoffen 297.
Kohlenstoff in Pyrit 345.
Koksausbeute 291.
Koksöfen 38.
Kolbsches Aräometer 187.
Kollergänge 21.
Kolorimetrie, Beleuchtung 151.
Kolorimetrische Eisenbestimmung 465.
Kongopapier 102.
Kongorot 70.
Kongorot als Indikator 98.
Kontaktschwefelsäureanhydrid-Fabriken, Abgase 363.
Korrektionstabelle für Meßgefäße 53.
Kramatomethode von Hager 500.
Krystallsoda 557.
Kühlwasser bei Ammoniaksoda 535.
Kugelhahnpipette 475.
Kugelmühlen 21.
Kupfer für Sauerstoffabsorption 241.
Kupfer in Pyrit 342.
Kupfer in Pyritabbrand 361.
Kupferchlorür für Kohlenoxydabsorption 242.
Kupferkonstantanelement 221, 228.
Kupferoxydulammoniak für Sauerstoffabsorption 241.
Kurkuma 70, 99.
Kurkumapapier 101.

Laboratoriumsöfen, elektrische 39.
Lackmoid 70, 73, 96.
Lackmoidpapier 96, 102.
Lackmus 69, 70, 74, 75, 80, 86.
Lackmus, Verhalten gegen Basen 87.
Lackmus, Verhalten gegen Säuren 87.
Lackmus, Verhalten gegen schwache Säuren 88.
Lackmuspapier 101.
Lackmustinktur 86.
Lackmustinktur, Aufbewahrung 87.
Laugen, carbonisierte 516.
Laugen, carbonisierte, bei Pottaschedarstellung 635.
Laugen, elektrolytische 599.
Laugen, entbromte 627.
Laugen, entbromte, freies Brom 627.
Laugen des Weldon-Verfahrens 575.
Leblancsches Sodaverfahren 505.
Leblanc-Soda, Betriebskontrolle 507.
Leitfähigkeitsmessung zum Titrieren 73.
Leuchtgas, komprimiertes 638.
Lichtemission 209.
Lindo-Gladdingsche Methode 614.
Liter, Definition 41.
Liter, Mohrsches 41.
Liter, wahres 41.
Lötigkeit 482.
Löwigsches Sodaverfahren 535.
Louisiana-Schwefel 313.
Luft, verflüssigte 638.
Luft in verflüssigtem Chlor 646.
Luftverbrennung, Salpetersäuredarstellung 397.
Luftpyrometer 207.
Lunges Orsat-Apparat 253.
Lupe zum Ablesen 61.

Magnesia in Bleichlaugen 604.
Magnesia in Chlorlauge 628.
Magnesia in Kalkstein 573.
Magnesia in Kochsalz 487.
Magnesia in Soda 556.
Magnesia in Sulfat 492.
Magnesia in Zinkblende 356.
Magnesiamischung 337.
Magnesium als Urtitersubstanz 112.
Magnesiumbestimmung in Kalirohsalzen 619.
Magnesiumchlorid s. a. Chlormagnesium.
Magnesiumsalze in Chlorkalium 623.
Magnesiumsalzfällung mit Calciumsaccharat 623.
Magnetkies 345.

Malonsäure als Urtitersubstanz 116.
Mangan in Chlorlauge 627.
Mangandioxyd s. a. Braunstein.
Mangangehalt, gesamter, im Weldon-Schlamm 576.
Manganoxalat als Urtitersubstanz 129.
Mangansuperoxyd s. a. Braunstein.
Manometer 194, 195.
Marsh-Berzelius scher Arsen-Nachweisungsapparat 447.
Marsh-Berzelius sche Arsenprobe 446.
Massenfiltration 31.
Maßanalyse 3, 39.
Maßanalyse, Beleuchtung 151.
Maßanalyse, Geschichte 39.
Maßanalyse, Instrumente 60.
Maßanalyse, Lehrbücher 39.
Maßanalytische Geräte 39.
Maßgefäße, Eichtabelle 44.
Maßgefäße, kalibrierte 40.
Materialien, grobstückige, Probenahme 10.
Mechanisches Stativ für Universal-Gasvolumeter 173, 177.
Mehrflammenbrenner 35.
Meker-Brenner 35.
Melassenpottasche 637.
Meniskuskorrektionen, Differenz Wasser-Quecksilber 60.
Meniskuskorrektion für Wasser und Quecksilber 55.
Meßinstrumente für Gase 55.
Meßpipetten 67.
Metallegierungen für Temperaturmessung 207.
Metallpyrometer 206.
Metallrohre für Gasentnahme 236.
Metallschutzrohre für Thermoelemente 223.
Metanilgelbpapier 102, 415.
Methan, komprimiertes 638.
Methanbestimmung 243.
Methanbestimmung in Bunte-Bürette 252.
Methylorange 69, 70, 73, 74, 76, 77, 79.
Methylorange, Kostenvergleich mit Lackmus 80.
Methylorange, Titrierung organischer Säuren 84.
Methylorange, Titrierung von Basen 83.
Methylorange, Titrierung von mittelstarken Säuren 84.
Methylorange, Titrierung von starken Mineralsäuren 83.
Methylorange, Übergangsfarbe 73.
Methylorangepapier 101.
Methylrot 70, 73.
Methylrot als Indikator 97.
Methylviolett als Indikator 98.
Mischsäuren, Analyse 407.
Mineralkohlen 289.
Mineralöle, Aräometer 193.
Mineralölofen 38.
Mineralsäuren, mehrwertige, mittelstarke, Indikatoren dafür 71.
Mohrsches Liter 41.
Mondsches Schwefelregenerationsverfahren 526.
Münecke-Brenner 35.
Muffel 35.
Mutterlauge von Ammoniaksoda 534.

Nachlauf bei Meßgefäßen, Eichung 46.
Nachprüfung für volumetr. Analyse 40.
Naphtylamin 443.
National Physical Laboratory, Eichvorschriften 49.
Natrium als Urtitersubstanz 112.
Natrium hyposulfurosum puriss. 529.
Natrium sulfuratum puriss. cryst. 529.
Natriumaluminat in Soda 551.
Natriumarseniat als Indikator 149.
Natriumbicarbonat s. a. Bicarbonat.
Natriumbicarbonat als Urtitersubstanz 106.
Natriumbisulfatanalyse 397.
Natriumbromat als Urtitersubstanz für Jodometrie 147.
Natriumcarbonat, chem. reines, Eigenschaften 541.
Natriumcarbonat, Normallösung 122.
Natriumcarbonat als Urtitersubstanz 105.
Natriumcarbonat in Pottasche 636.
Natriumcarbonat in Rohsodalauge 512.
Natriumcarbonatlösungen, Veränderung des spez. Gewichts durch Temperatur 543.
Natriumchlorat in Salpeter 395.
Natriumchlorid in Bicarbonat 534.
Natriumhydrosulfit als Sauerstoffabsorptionsmittel 240.
Natriumoxalat, Urtitersubstanz für Acidimetrie 107.
Natriumoxalat, Urtitersubstanz für Oxydimetrie 127.
Natriumsilikat s. a. Kieselsaures Natron.
Natriumsilikat, Titration mit Phenolphtalein 94.
Natriumsulfat, s. a. Sulfat 490.
Natriumsulfat in Soda 551, 555.
Natriumsulfid s. a. Schwefelnatrium.
Natriumsulfid in Natriumthiosulfat 529.
Natriumsulfit als Urtitersubstanz 140.
Natriumthiosulfatlösung, Altern 147.
Natriumthiosulfat, Analyse 529.
Natriumthiosulfat, Einstellen der Normallösung 144.
Natriumthiosulfatlösung, Haltbarkeit 147.
Natriumthiosulfat, Normallösung 143.
Natriumthiosulfatlösung, Einstellen mit Jod 145.
Natron, nutzbares, in unoxydiertem Sodarückstand 525.
Natronlauge, Aufbewahrung von kohlensäurefreier 121.
Natronlauge, kohlensäurefreie 120.
Natronlauge, Normal- 119.
Natronlaugemethode für Chlor neben Chlorwasserstoff 578.
Natronsalpeter 374.
Nephelometer 631.
Neßlersches Reagens 556.
Neubauer-Tiegel 30.
Neubauer-Tiegel, Schadhaftwerden 493.
Neutralsalze, Einfluß auf Titration 73.
Neutralitätspunkt 74, 78.
Nickel-Kohleelement 221.

Nitrate, Analyse nach Wohl 179.
Nitrat in Soda 555.
Nitratbestimmung neben Nitrit 389, 392.
Nitriersäure für Kunstseide 410.
Nitritanalyse 423.
Nitritbestimmung neben Nitrat 389, 392.
Nitrometer von Lunge 156.
Nitrometer, Anwendungen 163.
Nitrometer als Absorptiometer 164.
Nitrometer für Salpeter 162.
Nitrometer mit Anhängefläschchen 163.
Nitrometer von Lubarsch 164.
Nitrometermethode 383.
Nitrometermodifikationen 166.
Nitrometerreaktion 157.
Nitronmethode für Nitratbestimmung 390.
Nitrophenol, para- 70.
Nitrophenol als Indikator, ortho- 99.
Nitrophenol als Indikator, para- 98.
Nitrose Gase in Kammergasen 367.
Nitroseanalyse 421.
Nitroseanalyse, Tabelle 422.
Nitrosegehalt in Tropfsäuren 419.
Nitrosylchlorid in Salzsäure 504.
Normalalkali, Wert von 123.
Normal-Eichungs-Kommission, Wien, Vorschriften für Eichung von Meßgefäßen 50.
Normalflüssigkeiten, Konzentration 72.
Normallaugen 119.
Normallösungen 102.
Normalnatronlauge 119.
Normaloxalsäure 118.
Normalpermanganatlösung 123.
Normalpermanganatlösung, Herstellung 127.
Normalsäuren, Einstellung mittels spez. Gewichts 113.
Normalsäuren, gasanalytische Einstellung 113.
Normalsäuren, Stärke 117.
Normalsäuren, Wert 117.
Normalsalpetersäure 105.
Normalsalzsäure, Herstellung 109, 111.
Normalschwefelsäure 104.
Normaltemperatur 43.
Normaltemperatur, Abweichung von Maßflüssigkeiten von der — 53.

Öfen, elektrische 38.
Ökonograph 276.
Olefine 239.
Oleum 470.
Oleum, Abwägen 473, 474, 475, 476, 477.
Oleum, Eigenschaften 471.
Oleum, Einfluß von schwefliger Säure 476.
Oleum, fixe Verunreinigungen 477.
Oleum, Probenahme 472.
Oleum, quantitative Bestimmung 472.
Oleum, Schmelzpunkte 470.
Oleum, Siedepunkte 470.
Oleum, spez. Gewichte 471.
Oleum, Tabellen für Berechnung 479, 480.
Oleum, Verunreinigungen 472.
Oleumsorten, Formeln zur Herstellung 471.
Optische Pyrometer 209.
Orange IV 96.
Orsat-Apparate 252.
Orsat-Apparate, modifizierte 258.
Orthonitrophenol als Indikator 99.
Ostwaldsche Pipette 52.
Oxalsäure, Normal- 118.
Oxalsäure, Normallösung 105.
Oxalsäure, Titration mit Phenolphtalein 91.
Oxalsäure, Urtitersubstanz für Oxydimetrie 129.
Oxalsäure als Urtitersubstanz 114.
Oxalsäuremethode 568.
Ozonstärke 139.

Palladium für Gasanalyse 245.
Palladiumasbestkapillare 245.
Palladiumdraht, fraktionierte Verbrennung damit 245.
Palladiumrohr 251.
Parallaxenfehler 61.
Paranitrophenol 70.
Paranitrophenol als Indikator 98.
Parrsches Kalorimeter 308.
Péclet-Manometer 195.
Penotsche Chlorkalktitration 593.
Pentanthermometer 228.
Perchlorat, Analyse 608.
Perchlorat in Kalisalpeter 631.
Perchlorat in Salpeter 374, 393.
Perchlorat neben Chlorat und Chlorid 608.
Permanganat, Titration in salzsaurer Lösung 126.
Permanganatlösung 123.
Permanganatlösung, Anwendungen 137.
Permanganatlösung, Wert von — 137.
Perrot-Gasofen 36.
Petroläthertherthermometer 228.
Pfeiffersche Bürette 267.
Pfündigkeit 482.
Phenacetolin 70.
Phenolphtalein 69, 70, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 90.
Phenolphtalein, Farbloswerden mit starkem Alkali 78.
Phenolphtalein, Titration in alkoholischer Lösung 94.
Phenolphtaleinpapier 101.
Phosgen, verflüssigtes 638.
Phosphat in Soda 556.
Phosphor als Sauerstoffabsorptionsmittel 240.
Phosphor in Kohle 296.
Phosphorplatin 34.
Phosphorsäure, Titration mit Phenolphtalein 91.
Phosphorsäure, Verhalten gegen Lackmus 89.
Phosphorsäure, Verhalten gegen Methylorange 84.
Pipetten 67.
Pipetten, selbsteinstellende 68.
Pipetten auf Abstrich 67.
Pipette von Bunte und Eitner 640.
Pipettenkalibrierung 51.
Platinblechabfälle, Verwertung 611.
Platinchlorid, Darstellung 610.
Platinchloridlösung, Eigenschaften für Kalibestimmung 609.
Platindichtung nach Ludwig 398.
Platinmethode, Abarten 613.
Platinmethode, Einfluß von Baryumsalzen 624.

Platinmethode, Kalibestimmung 616.
Platinmethode, Schwefelsäureeinfluß 624.
Platinmethode, schwefelsaures Kali 624.
Platinmethode, schwefelsaure Kalimagnesia 624.
Platinmethode für Chlorkalium 621.
Platinmethode für Kalidüngesalze 625.
Platin-Platiniridiumelemente 221.
Platin-Platinnickelelemente 221.
Platin-Platinrhodiumelemente 219.
Platinrückstände, Reduktion 611.
Platintiegel, Reinigen 33.
Platintiegel, Schadhaftwerden 34, 492.
Platintiegel, schädigende Einflüsse 34.
Poirriers Blau als Indikator 99.
Poirriers Orange 3.
Polkapapier 347.
Porzellanrohre für Gasentnahme 235, 236.
Porzellanschutzrohre für Thermoelemente 224.
Pottasche 632.
Pottasche, hydratisierte 637.
Pottasche, reinere 635.
Pottasche, unreinere 637.
Proben, Sammeln, Auswechseln, Aufbewahren 18.
Probenahme 8.
Probenahme, Abflußwasser 18.
Probenahme, flüssige Zwischenprodukte 17.
Probenahme, mechanisch 10.
Probenahme bei Flüssigkeiten 16.
Probenahme bei Gasen 235.
Probenahme von Kohlen 289.
Probenzieher, mechanische 11.
Probestecher 15, 16.
Probestecher für flüssige und halbflüssige Substanzen 17.
Propylen 239.
Pulver, Probenahme 14.
Pyknometer 184.
Pyri-Luftüberschußmesser 241.
Pyridinbestimmung in verflüssigtem Ammoniak 645.
Pyrit 322.
Pyrit, abröstbarer Schwefel 328.
Pyrit, Antimonbestimmung 339.
Pyrit, Arsen 336.
Pyrit, Aufschließung mit Natriumsuperoxyd 327.
Pyrit, Aufschließung mit rauchender Salpetersäure 327.
Pyrit, Aufschließung mit Salzsäure und Kaliumchlorat 327.
Pyrit, Benzidinmethode 333.
Pyrit, Bleigehalt 343.
Pyrit, Carbonate 344.
Pyrit, Kohlenstoffgehalt 345.
Pyrit, Kupferbestimmung 342.
Pyrit, maßanalytische Schwefelsäurebestimmung 330.
Pyrit, Strontiumsulfatmethode 330.
Pyrit, trockene Aufschließnug 327.
Pyrit, Zinkgehalt 344.
Pyritabbrand, Eisen 362.
Pyritabbrand, Kupfer 361.
Pyritabbrand, Schwefel 358.
Pyrite, kupferhaltige 326.
Pyrite, zinkhaltige 326.
Pyrogallol als Sauerstoffabsorptionsmittel 240.
Pyrometer 205.
Pyrometer, elektrische 217.
Pyrometer, registrierende 227.
Pyrometer von Fery 227.
Pyrometer von Hempel 212.
Pyrometer von Holborn und Kurlbaum 212.
Pyrometer von Le Chatelier 219.
Pyrometer von Wanner 210.
Pyrometrie 203.
Pyrosin als Indikator 97.
Pyrrhotit 345.

Quarzglasschutzrohre für Thermoelemente 224.
Quarzglaswiderstandspyrometer 217.
Quarzglühmethode zur Salpeterbestimmung 390.
Quarzrohre für Gasentnahme 235.
Quecksilber, Gewicht eines Kubikzentimeters bei verschiedenen Temperaturen 59.
Quecksilber, Meniskuskorrektion 55, 57.
Quecksilber-Feder-Thermometer, stählerne 205.
Quecksilbermethode 581, 584.
Quecksilbermethode für Chlorwasserstoff neben Chlor 585.
Quecksilbermethode für Kohlendioxyd neben Chlor 584.
Quecksilberthermometer 203.
Quecksilberthermometer, selbstregistrierendes 205.

Rabesche Turbine 27.
Rapid Sampler 11.
Rationelles Baumé-Aräometer 186.
Rauchende Schwefelsäure, s. a. Oleum 470.
Rauchende Schwefelsäure als Absorptionsmittel 239.
Rauchgasanalysator 259.
Rauchgasanalysator, System Krell-Schultze 273.
Rauchgase, Wärmeverluste 287.
Reagenspapiere 100.
Reaktionsgefäß bei Gasvolumeter 171.
Rechenschieber 228.
Rechentafeln 228.
Reduktion von Gasvolumina auf Normalzustand 163.
Reduktionsformel für Druck- und Temperaturkorrektion 168.
Reduktionskohle für Leblanc-Soda 506.
Reduktionsrohr des Gasvolumeters 166.
Reduktionsrohreinstellen bei Gasvolumeter 168.
Reduktionstabelle für Titrierflüssigkeiten auf die Normaltemperatur 54.
Refraktion 375.
Reichsche Methode 363, 364, 577.
Resorcinblau 96.
Rhodan in Gaswasser 531.
Rhodanide in Bicarbonat 563.
Rhodanlösung 149.
Rhodannatrium in Rohsodalauge 513.
Rhodiumtiegel 34.
Rößler-Gasofen 36.
Röstgase 363, 411.
Röstgase, Flugstaub 246.
Röstgase, Gesamtsäure 364, 368.
Röstrückstand von Pyrit 358.

Röstrückstand, Kupfer 361.
Röstrückstand von Zinkblende 362.
Rohbrom 628.
Rohlauge, kaustische 535.
Rohmaterialien 6.
Rohsalze s. Kalirohsalze.
Rohschwefel 312.
Rohschwefel, Prüfung 315.
Rohschwefel, Röstrückstand 358.
Rohschmelze für Schwefelnatrium 528.
Rohsodalauge 511.
Rohsodaschmelze 507.
Rosolsäure 70.
Rubrescin 96.
Rückstand in Salzsäure 497.
Rückstand, unlöslicher, in Schwefelnatrium 528.
Rußbestimmung 247.

S-Rohr für Nitrometeranalyse 161.
Saccharimeter 193.
Säure, freie, in Chlorlauge 627.
Säuren, mittelstarke, Titrierung mit Methylorange 84.
Säuren, mittelstarke organische, Indikatoren dafür 71.
Säuren, organische, Titrierung mit Methylorange 84.
Säuren, schwache, Indikatoren dafür 71.
Säuren, schwache, Titration mit Lackmus 88.
Säuren, schwache, Titration mit Phenolphtalein 91.
Säuren, starke, Titration mit Phenolphtalein 92.
Säuren, Titrierung mit Lackmus 87.
Säuren, Titrierung mit Methylorange 83.
Säuren in Bleikammerendgasen 413.
Salinenbetrieb 482.
Salpeter, Jodatbestimmung 396.
Salpeter, Natriumchloratbestimmung 395.
Salpeter, Perchloratbestimmung 393.
Salpeter in Chlorat 605.
Salpeteranalyse 376.
Salpeterbestimmung nach Chromatglühmethode 390.
Salpeterbestimmung nach der Nitronmethode 390.
Salpeterbestimmung nach Quarzglühmethode 390.
Salpeterbestimmung nach Schlösing-Grandeau 386.
Salpetersäure 374.
Salpetersäure, Analyse 404.
Salpetersäure, Betriebskontrolle 397.
Salpetersäure durch Luftverbrennung 397.
Salpetersäure, Eigenschaften 398.
Salpetersäure in Salzsäure 503.
Salpetersäure in Schwefelsäure 444.
Salpetersäure, Nitrometerbestimmung, Tabelle 406.
Salpetersäure, Normallösung 105.
Salpetersäure, spez. Gewicht 399.
Salpetersäure, spez. Gewicht, Temperatureinfluß 403.
Salpetersäure, Spez.-Gewichts-Tabelle 401.
Salpetersäurebestimmung neben salpetriger Säure 389, 392.
Salpetersäureester, Analyse nach Wohl 179.
Salpetrige Säure in Gay-Lussac-Säure 421.
Salpetrige Säure, Verhalten gegen Methylorange 84.
Salpetrige Säure in Schwefelsäure 442.
Salpetrigsäurebestimmung neben Salpetersäure 389, 392.
Salzsäure 494.
Salzsäure s. a. Chlorwasserstoff.
Salzsäure, Betriebskontrolle 494.
Salzsäure, Eigenschaften 497.
Salzsäure, Normallösung 104.
Salzsäure, spez. Gewicht 497, 498.
Salzsäure, spez. Gewicht, Temperatureinfluß 497.
Salzsäure, Stärke 497.
Salzsäure, Verunreinigungen 497.
Salzsäure in Schwefelsäure 442, 468.
Salzsäurefabrikation 482.
Salzsäurefabrikation, Austrittsgase 495.
Salzsäuregas, unkondensiertes 495.
Salzsole 482.
Salzsolen s. a. Kochsalz.
Salzsolen, Analyse 483.
Sammelgefäße für Gasproben 237.
Sammeln von Proben 18.
Sand in Soda 552.
Sauerstoff, aktiver, in Braunstein 568.
Sauerstoff, komprimierter 638, 651.
Sauerstoff in Bleikammerendgasen 411.
Sauerstoffabsorptionsmittel 240.
Säure in Abgasen 371.
Saugrohre für Gasentnahme 235.
Schlempekohle 632.
Schlempekohlenpottasche 637
Schmelzpunkte von Schwefelsäuren 440.
Schmelzsoda der Zellstoffabriken 537.
Schmieröl in flüssigem Schwefeldioxyd 643.
Schnellgaswage 235, 237, 273
Schutzrohre für Thermoelemente 222.
Schüttelgefäß bei Gasvolumeter 171.
Schüttelgefäß bei Nitrometer 162.
Schwefel 312.
Schwefel, Arsengehalt 316.
Schwefel, Aschenbestimmung 315.
Schwefel, bituminöse Stoffe 316.
Schwefel, direkte Schwefelbestimmung 317.
Schwefel, Eisengehalt 317.
Schwefel, Feuchtigkeit 315.
Schwefel, freier Schwefelgehalt 318.
Schwefel, oxydierbarer, in unoxydiertem Sodarückstand 525.
Schwefel, Prüfung 315.
Schwefel, raffinierter 318.
Schwefel, Selengehalt 317.
Schwefel, spez. Gewicht von Schwefelkohlenstofflösungen 319.
Schwefel, Stangen 318.
Schwefel, Verfälschungen und Verunreinigungen 318.

Schwefel für Weinbergbestäubung 314, 315.
Schwefel in Gasen 288.
Schwefel in Zinkblendeabbrand 362.
Schwefel in zusammengesetzten Mischungen 315.
Schwefel, nach Chance-Claus 316.
Schwefelbestimmung in Kohle 294.
Schwefelblumen 318.
Schwefelcalcium, Sulfidschwefelbestimmung 526.
Schwefeldioxyd, Absorptionsmittel 239.
Schwefeldioxyd, flüssiges 372.
Schwefeldioxyd, Lösungen in Wasser 371.
Schwefeldioxyd, verflüssigtes 638, 643.
Schwefeldioxyd in Kammergasen 367.
Schwefeldioxyd neben Schwefeltrioxyd 369.
Schwefeldioxyd neben Schwefelwasserstoff 528.
Schwefelkalium in Schlempekohle 633.
Schwefelkies 322.
Schwefelkies, Abbrand 356.
Schwefelkies, abröstbarer Schwefel 328.
Schwefelkies, Antimonbestimmung 339.
Schwefelkies, Arsen 336.
Schwefelkies, Aufschließung mit Natriumsuperoxyd 327.
Schwefelkies, Benzidinmethode 333.
Schwefelkies, Bleigehalt 343.
Schwefelkies, Feuchtigkeit 322.
Schwefelkies, Kupferbestimmung 342.
Schwefelkies, maßanalytische Schwefelsäurebestimmung 330.
Schwefelkies, nasse Aufschließung 323.
Schwefelkies, Schwefel 322.
Schwefelkies, Strontiumsulfatmethode 330.
Schwefelkies, trockene Aufschließung 327.
Schwefelkiesabbrand, Schwefel 358.
Schwefellaugen beim Chance-Claus-Prozeß 526.
Schwefelnatrium 528.
Schwefelnatrium, Sulfidschwefelbestimmung 526.
Schwefelnatrium, Verunreinigungen 528.
Schwefelnatrium in Rohsodalauge 512.
Schwefelnatrium in Rohsodaschmelze 510.
Schwefelregeneration von Chance-Claus 526.
Schwefelsäure 490.
Schwefelsäure s. Sulfate.
Schwefelsäure, Aräometer 193.
Schwefelsäure, Arsenbestimmung 468.
Schwefelsäure, Benzidinmethode 333.
Schwefelsäure, Eigenschaften 425.
Schwefelsäure, Einfluß von Verunreinigungen auf spez. Gewicht 438.
Schwefelsäure, gasförmige, Verunreinigungen 441.
Schwefelsäure, Kontraktion, beim Mischen mit Wasser 441.
Schwefelsäure, Maßanalytische Bestimmung 330.
Schwefelsäure, qualitative Analyse auf Verunreinigungen 439.
Schwefelsäure, rauchende 470.
Schwefelsäure, rauchende, als Absorptionsmittel 239.
Schwefelsäure, Salzsäuregehalt 468.
Schwefelsäure, Schmelzpunkte 440.
Schwefelsäure, Selengehalt 469.
Schwefelsäure, Siedepunkte 441.
Schwefelsäure, spez. Gewicht 426.
Schwefelsäure, spez. Gewicht, Temperatureinfluß 436, 438.
Schwefelsäure bei der Platinmethode 624.
Schwefelsäure in Chlorkalium 623.
Schwefelsäure in Chlorlauge 627.
Schwefelsäure in flüssigem Schwefeldioxyd 643.
Schwefelsäure in Kalirohsalzen 619.
Schwefelsäure in Salpetersäure 405.
Schwefelsäure in Salzsäure 499.
Schwefelsäure neben Fluorwasserstoffsäure 469.
Schwefelsäureanhydridfabrikation, Umsetzungsgrad 371.
Schwefelsäureanhydridverlust 370.
Schwefelsäurebestimmung in Kalisalzen 624.
Schwefelsäurefabrikation 410.
Schwefelsäurethermometer 228.
Schwefelsaures Ammoniak 532.
Schwefelsaures Kali, Platinmethode 624.
Schwefelsaure Kalimagnesia, Platinmethode 624.
Schwefelsaures Natron in Rohsodalauge 512.
Schwefelsaures Natron in Rohsodaschmelze 511.
Schwefeltrioxyd neben Schwefeldioxyd 369.
Schwefelungsstufen, Trennung 521, 522.
Schwefelverlust in Bleikammerbetrieb 418.
Schwefelwasserstoff, Absorptionsmittel 239.
Schwefelwasserstoff, Verhalten gegen Lackmus 89.
Schwefelwasserstoff in Rohsodalauge 514.
Schwefelwasserstoff neben Kohlendioxyd 527.
Schwefelwasserstoff neben Schwefeldioxyd 528.
Schwefelwasserstoff-Luftgemische, optische Analyse 279.
Schweflige Säure 312.
Schweflige Säure s. Schwefeldioxyd.
Schweflige Säure, Titration mit Jodlösung 141.
Schweflige Säure, Titration mit Methylorange 84.
Schweflige Säure, Verhalten gegen Lackmus 89.
Schweflige Säure als Urtitersubstanz 141.
Schweflige Säure in Salzsäure 502.
Schweflige Säure in Schwefelsäure 442.
Schwere Kohlenwasserstoffe, Absorptionsmittel 239.
Schwermetalle in Chlorat 606.
Schwermetalle in Salpetersäure 406.
Schwermetalle in Soda 555.
Schwimmer für Büretten 62.

Seger-Gasofen 36.
Seger-Kegel 207.
Seger-Kegel, Schmelzpunkte 208.
Seifenlösung, Titration 85.
Sekundasoda, Prüfung 553.
Selbstentzündung von Kohle 309. 311.
Selen, Einfluß auf Diphenylaminprobe 442.
Selen in Salzsäure 504.
Selen in Schwefelsäure 442, 445, 469.
Selenige Säure in Schwefelsäure 445.
Selensäure in Schwefelsäure 445.
Sels caustiques 562.
Silber als Urtitersubstanz 137.
Silberkonstantanelemente 221.
Silberlösung 149.
Silikate, Titration mit Lackmus 89.
Soda als Urtitersubstanz 105.
Soda, chemisch reine 554.
Soda, chemisch reine, Eigenschaften 541.
Soda des Handels, chemische Untersuchung 542.
Soda, kalzinierte 540.
Soda, Schmelzpunkt 541.
Soda, spez. Gewicht 547.
Sodaannalyse 547.
Sodafabrikation nach Leblanc 505.
Sodagrade, deutsche, englische, französische, Descroizilles, Gay-Lussac 544.
Sodamutterlaugen 516.
Sodarückstand, unoxydierter 524.
Sodasalz, kaustisches 562.
Spektralpyrometer von Hempel 212.
Sperrflüssigkeit für Gase 642.
Spez. Gewicht durch Wägen 190.
Spez. Gewicht fester Körper 190.
Spez. Gewicht von Natriumcarbonatlösung 541.
Spez. Gewicht von Rohsodalauge 511.
Spiritusbrenner 36.
Sprengstoffanalyse, Einfluß von Zusätzen 161.
Stativ für Büretten 64.
Stärke, wasserlösliche 139.
Stärkelösung, Haltbarmachen 139.
Stärkelösung, Herstellung 139.
Stativ, mechanisches für Universal-Gasvolumeter 173. 177.
Staub in Gasen 246.
Steinkohlenbrikett 309.
Steinsalz s. a. Kochsalz.
Stickoxyd, Analyse 416.
Stickoxyd in Bleikammerendgasen 415.
Stickoxyd, Löslichkeit in Schwefelsäure 160.
Stickoxyd neben Stickoxydul 418.
Stickoxyd neben Stickoxydul und Stickstoff 418.
Stickoxydul, Analyse 417.
Stickoxydul in Bleikammerendgasen 407.
Stickoxydul, komprimiertes 638, 650.
Stickoxydul neben Stickoxyd 418.
Stickoxydul neben Stickoxyd und Stickstoff 418.
Stickstoff, komprimierter 638.
Stickstoff in Kohle 296.
Stickstoff neben Stickoxydul und Stickoxyd 418.
Stickstoffbestimmung in Nitraten nach Wohl 179.
Stickstoffbestimmung in Salpetersäureestern nach Wohl 179.
Stickstoffbestimmung nach Schlösing-Grandeau 386.
Stickstoffperoxyd s. a. Untersalpetersäure.
Stickstoffperoxyd, Absorption 398.
Stickstoffperoxyd, Bestimmung 404.
Stickstoffsäuren in Nitrometer 423.
Stickstoffsäuren in Schwefelsäure, qualitativ 442.
Strontiumsulfatmethode bei Pyrit 330.
Sulfanilsäure 443.
Sulfat 490.
Sulfat für Leblancsoda 505.
Sulfat in Ätznatron 561.
Sulfat in Chlorat 606.
Sulfat in Kochsalz 487.
Sulfat in Natriumthiosulfat 529
Sulfat in Soda 550, 554.
Sulfat neben Thiosulfat un
Sulfit 517. 519.
Sulfatanalyse 490.
Sulfate s. a. Schwefelsäure.
Sulfatfabrikation 482.
Sulfide, Titration mit Phenol
phtalein 94.
Sulfidschwefel 518.
Sulfidschwefel in carbonisier
tem Rückstand 526.
Sulfidschwefel in Lösungen vo
Schwefelcalcium 526.
Sulfidschwefel in Sodarück
stand 526.
Sulfit 373.
Sulfit in Natriumthiosulfa
529.
Sulfit in Schwefelnatrium 529
Sulfit neben Thiosulfat 51
519. 520.
Sulfit neben Thiosulfat un
Sulfat 517, 518, 519.
Sulfitcelluloselaugen 373.
Sulfurimeter von Chance
313.
Sylvin 616.
Sylvinit 616.

Tara 23.
Technisch-chemische Analys
Geschichte 3.
Teclu-Brenner 35.
Teilschaufeln 13.
Temperaturen, tiefe, Messun
227.
Temperaturmessung 203.
Temperaturmessung durc
Lichtemission 209.
Temperaturreduktion bei Ga
volumetereinstellung 168.
Thalpotasimeter 206.
Thermoelektrische Pyromet
217, 218.
Thermoelemente 219.
Thermoelemente, Eichung 22
Thermoelemente, Schutzrohr
222.
Thermometer 203.
Thermometer, Kalibrierung 5
Thermometer mit Ätherfüllur
228.
Thermometer mit Alkoholfü
lung 227.
Thermometer mit Pentanfü
lung 228.
Thermometer mit Petroläthe
füllung 228.

Thermometer mit Schwefelsäurefüllung 228.
Thermometer mit Toluolfüllung 228.
Thermometrie 203.
Thermophon von Warren und Wipper 213.
Thermophon von Wiborgh 213.
Tiefe Temperaturen, Messung 227.
Titanchlorür 607.
Titer von Soda 542.
Titer von unfiltrierter Soda 552.
Titration durch Leitfähigkeitsmessung 73.
Titrationsregeln 71.
Titrierflüssigkeiten, Benetzung des Glases 63.
Thiosulfat in Bicarbonat 563.
Thiosulfat in Soda 556.
Thiosulfat in Schwefelnatrium 529.
Thiosulfat neben Sulfit 516, 519, 520.
Thiosulfat neben Sulfit und Sulfat 517, 519.
Thiosulfat, Verhalten gegen Methylorange 84.
Thiosulfat, wasserfreies, als Urtitersubstanz 142.
Thiosulfatlösung 143.
Toluol 239.
Toluolthermometer 228.
Tonerde in Rohsodalauge 513.
Tonerde in Sulfat 493.
Tonerde, Verhalten gegen Methylorange 85.
Tonkörper zur Temperaturmessung 207.
Torf 289.
Transportgefäße für Gasproben 237.
Trichter mit Abfallrohr 29.
Trichter nach Meyer und Treadwell 26.
Trockenschrank 33.
Trocknen 31.
Trocknen von Brennstoffen 296.
Tropäolin 00 70, 96.
Tropfsäuren, Nitrosegehalt 419.
Twaddel-Aräometer 185.

Überchlorsäuremethode 609, 611.
Überchlorsäuremethode, Einfluß von Baryumsalzen 624.
Überchlorsäuremethode für Chlorkalium 621.
Überchlorsäuremethode für Kalidüngesalze 626.
Überchlorsäuremethode für schwefelsaures Kali 625.
Überchlorsäuremethode für schwefelsaure Kalimagnesia 625.
Überchlorsäuremethode, Kalibestimmung 618.
Übergangsfarbe 72.
Übergangsfarbe bei Methylorange 73.
Überlaufpipetten 68.
Übermeßgefäße 48.
Ulsch sche Methode 379.
Umschütteln der Normallösungen 65.
Universalgasvolumeter 173, 177.
Unlösliches in Kalkstein 572.
Unlösliches in Kochsalz 487.
Unlösliches in Pottasche 635.
Unlösliches in Schlempekohle 632.
Unoxydierter Sodarückstand 524.
Unterchlorige Säure neben freiem Chlor 600.
Unterchlorige Säure neben Hypochlorit 600.
Untersalpetersäure, Bestimmung 404.
Untersalpetersäure, Einfluß auf spez. Gewicht von Salpetersäure 399.
Unterschwefligsaures Natron, s. a. Natriumthiosulfat.
Urtitersubstanzen für Acidimetrie, Jodometrie, Oxydimetrie 105, 106, 107, 111, 127, 139, 144, 148.

Vapour test 631.
Veraschung feuchter Filter 32.
Verbrennung von Gasgemischen 244.
Verbrennungsgase 233.
Vergleichstabelle verschiedener Aräometer 188.
Verunreinigungen in verflüssigtem Ammoniak 644.
Visierblende nach Göckel 63.
Vollers-Tiegel 30.
Vollpipetten 67.
Volumenometer 190.
Vorlage nach Pannertz 380.
Vorratsflaschen für Normallösungen 65.
Vorschriften der Normal-Eichungs-Kommission in Berlin für volumetrische Analyse 46.

Wägeglas 23.
Wägen 21.
Wägen, genaues 24.
Wärmeleitfähigkeit der Gase 279.
Wärmemessung 201.
Wärmeverluste durch Rauchgase 287.
Wahres Liter 41.
Walzwerke 21.
Wanner-Pyrometer 210.
Wasser, Meniskuskorrektion 55.
Wasser in Ätznatron 562.
Wasser in Braunstein 567.
Wasser in Chlorkalium 623.
Wasser in flüssigem Schwefeldioxyd 643.
Wasser in gelöschtem Kalk 574.
Wasser in Natriumbicarbonat 534.
Wasserbestimmung in Brennstoffen 290.
Wasserdampf in Deacon-Gasen 586.
Wasserdampftension 168.
Wasserdampftension über gesättigter Kochsalzlösung 183.
Wasserstoff, elektrolytischer, Reinheitsbestimmung 279.
Wasserstoff in Brennstoffen 297.
Wasserstoff, komprimierter 638, 650.
Wasserstoffbestimmung 243.
Wasserstoffbestimmung in Bunte-Bürette 251.
Wasserstoffbestimmung mit Palladium 265.
Wasserstoffjonenkonzentrationen bei Übergangsfarbe von Indikatoren 72.
Wasserstoffsuperoxydmethode für Chlorkalkanalyse 595.
Wasserstoffsuperoxydmethode für Permanganatprüfung 134.
Wasserunlösliches in Soda 549, 555.
Wasserunlösliches in Sulfat 491.
Wasserwertbestimmung, Kalorimeter 306.
Weingeistthermometer 203.

Weinsaures Eisenoxydul zur Sauerstoffabsorption 241.
Weinstein als Urtitersubstanz 116.
Weldon-Laugen 575.
Weldon-Schlamm 575.
Weldon-Verfahren 575.
Wertverminderung von Kohle 309.
Widerstandspyrometer 217, 228.
Wießnegg-Mehrflammenbrenner 35.
Winklersche Gasbürette 60. 247.
Winklersche Gasbürette nach Lange 647.

Zeigergalvanometer 224, 225.
Zellstoff-Fabriken, Schmelzsoda 537.
Zentrifugiermethode 31.
Zerkleinern 20.
Zerkleinerungsapparate, mechanische 21.
Zersetzungsgrad 578.
Zimmermannsche Rechentafel 228.
Zink als Sulfid 353.
Zink als Zinkoxyd 355.
Zink, belgische Methode 346.
Zink, elektrolytische Bestimmung 355.
Zink, gewichtsanalytisch 353.
Zink in Pyrit 344.
Zink in Zinkblendeabbrand 363.
Zink, Natriumsulfidmethode 346.
Zink, Schaffnersche Methode 346.
Zink, titrimetrische Bestimmung 346.
Zinkbestimmung, deutsche Methode 349.
Zinkbestimmung, Ferrocyankaliummethode 350.
Zinkblende 345.
Zinkblende, Arsengehalt 356.
Zinkblende, Bleibestimmung 356.
Zinkblende, Carbonatgehalt 356.
Zinkblende, Fluorgehalt 356.
Zinkblende, Kalk- und Magnesiagehalt 356.
Zinkblende, Schwefelgehalt 345.
Zinkblende, verwertbarer Schwefel 357.
Zinkblendeabbrand 362.
Zinkblendeabbrand, Zink 363.
Zinkstaubmethode für Chlorkalium 622.
Zinkstaubmethode für Kalidüngesalze 626.
Zinkstaubmethode für schwefelsaures Kali 625.
Zinkstaubmethode für schwefelsaure Kalimagnesia 625.
Zinkstaubmethode, Kalibestimmung 619.
Zugmesser von Aron 196.
Zugmesser von Dürr-Schulze 199.
Zugmesser von Krell 196.
Zugmesser von Rabe 199.
Zugmesser von Scheurer-Kestner 196.
Zugmesser von Seger 196.
Zugmessung 194.
Zusätze, Einfluß bei Analyse von Sprengstoffen 161.
Zwischenfarbe 72.
Zwischenprodukte, flüssige, Probenahme 17.
Zwischenprodukte für konzentrierte Kalisalze 621.

Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle und Wachsarten des Pflanzen- und Tierreichs. Unter Mitwirkung von Fachmännern herausgegeben von **Gustav Hefter,** Direktor der Aktiengesellschaft zur Fabrikation vegetabilischer Öle in Triest. In vier Bänden.

Erster Band: Gewinnung der Fette und Öle. Allgemeiner Teil. Mit 346 Textfiguren und 10 Tafeln.
Preis M. 20,—; in Halbleder gebunden M. 22,50.

Zweiter Band: Gewinnung der Fette und Öle. Spezieller Teil. Mit 155 Textfiguren und 19 Tafeln.
Preis M. 28,—; in Halbleder gebunden M. 31,—.

Dritter Band: Die Fett verarbeitenden Industrien mit Ausnahme der Seifenfabrikation. Erscheint im Winter 1909/10.

Vierter Band: Die Seifenfabrikation. In Vorbereitung.

Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Fünfte, umgearbeitete Auflage. Unter Mitwirkung von Fachgenossen bearbeitet von Prof. **Ferdinand Ulzer,** Dipl.-Chem. **P. Pastrovich** und Dr. **A. Eisenstein.** Mit 113 Textfiguren.
Preis M. 26,—; in Halbleder gebunden M. 28,60.

Allgemeine und physiologische Chemie der Fette. Für Chemiker, Mediziner und Industrielle. Von **F. Ulzer** und **J. Klimont.** Mit 9 Textfiguren. Preis M. 8,—.

Untersuchung der Mineralöle und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe mit besonderer Berücksichtigung der Schmiermittel. Von Professor Dr. **D. Holde,** Abteilungsvorsteher am Kgl. Materialprüfungsamt zu Gr.-Lichterfelde W., Dozent an der Technischen Hochschule Berlin. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 92 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 12,—.

Malmaterialienkunde als Grundlage der Maltechnik. Von Prof. Dr. **A. Eibner.** Für Kunststudierende, Künstler, Maler, Lackierer, Fabrikanten und Händler. Preis M. 12,—; gebunden M. 13,60.

Die Destillation industrieller und forstwirtschaftlicher Holzabfälle. Von **Walter B. Harper.** Erweiterte deutsche Bearbeitung von Ingenieur **R. Linde.** Mit 128 Textfiguren.
Preis M. 10,—; gebunden M. 11,—.

Technologie der Holzverkohlung unter besonderer Berücksichtigung der Herstellung von sämtlichen Halb- und Ganzfabrikaten aus den Erstlingsdestillaten. Von **M. Klar,** Chefchemiker und Prokurist der Spezialfirma für Holzverkohlungsanlagen F. H. Meyer, Hannover-Hainholz. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 49 Textfiguren. Unter der Presse.

Papierprüfung. Eine Anleitung zum Untersuchen von Papier. Von Professor **Wilhelm Herzberg,** Vorsteher der Abteilung für papier- und textiltechnische Untersuchungen am Königl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 86 Textfiguren und 17 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

Die industrielle Keramik. Ein chemisch-technologisches Handbuch. Von Dr. **Albert Granger,** Professor der Chemie und keramischen Technologie an der Fachschule der Staatsmanufaktur zu Sèvres. Deutsche Übersetzung von **Raymond Keller,** Chemiker an der Königl. Porzellanmanufaktur Nymphenburg. Mit 185 Textfiguren.
Preis M. 10,—; In Leinwand gebunden M. 11,20.

Chemie der organischen Farbstoffe. Von Dr. **Rudolf Nietzki,** o. Professor an der Universität zu Basel. Fünfte, umgearbeitete Auflage.
In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Färbereichemische Untersuchungen. Anleitung zur Untersuchung, Bewertung und Anwendung der wichtigsten Färberei-, Druckerei-, Bleicherei- und Appretur-Artikel. Von Dr. **Paul Heermann.** Mit 5 Textfiguren und 3 Tafeln. Zweite Auflage. Preis M. 9,—.

Koloristische und textilchemische Untersuchungen. Von Dr. **Paul Heermann.** Mit 9 Textfiguren und 3 Tafeln. Gebunden Preis M. 10,—.

Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Von Professor **J. Formánek** (Prag), unter Mitwirkung von Professor Dr. E. Grandmougin (Zürich). Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. I. Teil. Mit 19 Textfiguren und 2 lithogr. Tafeln. Preis M. 12,—.

Spektroskopie. Von **E. C. C. Baly.** Autorisierte deutsche Ausgabe von Professor Dr. **Richard Wachsmuth** (Frankfurt). Mit 158 Textfiguren.
Preis M. 12.—; gebunden M. 14,50.

Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen. Von Dr. **Hans Meyer,** Professor an der Deutschen Universität in Prag. Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit 235 Textfiguren. Preis M. 28,—; in Halbfranz gebunden M. 31,—.

Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen. Von Dr. **Hans Meyer,** Professor an der Deutschen Universität in Prag. Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen. Von Dr. **Wilhelm Vaubel,** Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Zwei Bände. Mit 95 Textfiguren.
Preis M. 24,—; in Leinwand gebunden M. 26,40.

Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Für den Gebrauch an Unterrichts-Laboratorien bearbeitet von Professor **F. Ulzer** und Dr. **A. Fraenkel.** Mit Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

BINDING SECT. OCT 28 196

TP
161
L86
1910
Bd.1

Lunge, Georg
Chemisch-technische Untersuchungsmethoden
6., vollständig umgearb. und verm. Aufl.

~~Physical & Applied Sci.~~

ENGINEERING

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY